ORSAY
Série A, N° 87
N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(CENTRE D'ORSAY)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul REBAUDIÈRES
Ingénieur E.N.S.I.C. — Licencié ès Sciences

1re THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYRÉACTIVITÉ DE DIVERS CARBONES

2e THÈSE :

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 19 mars 1965 devant la Commission d'examen

MM. CHAPELLE *Président*
GUÉRIN, CHEMLA } *Examinateurs*

IMPRIMERIE
R. FOULON & Cie
29, RUE DEPARCIEUX, 29
PARIS — 1965

ORSAY
Série A, N° 87
N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(CENTRE D'ORSAY)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul REBAUDIÈRES
Ingénieur E.N.S.I.C. — Licencié ès Sciences

1re THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYRÉACTIVITÉ DE DIVERS CARBONES

2e THÈSE :

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 19 mars 1965 devant la Commission d'examen

MM. CHAPELLE *Président*
GUÉRIN, CHEMLA *Examinateurs*

IMPRIMERIE
R. FOULON & Cie
29, RUE DEPARCIEUX, 29
PARIS — 1965

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

BRELOT	T	Analyse supérieure
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés
PRÉVOST	T	Chimie organique
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
N	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN ...	T	Biologie anim. (S.P.C.N.)
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale
BOCQUET	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et sédiment. (Orsay)
GAUTHERET ...	T	Biologie végét. (P.C.B.)
R. LUCAS	T	Recherches physiques
A. THOMAS ...	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND	T	Physique Enseignement
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
DRACH	T	Zoologie
QUENEY	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
DE CUGNAC ...	T	Biologie végét. (S.P.C.N.)
Mlle CAUCHOIS .	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER ...	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Géologie
TRILLAT	T	Microscopie et Diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organ. et struct.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES ...	T	Théories physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéral. et Cristallogr.
J.-P. MATHIEU .	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Cytologie
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Phys. des Solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique
SCHWARTZ	T	Calcul différ. et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Technique aéronautique)
NORMANT	T	Synthèse organique
BÉNARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiol. végét. appliquée
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD ...	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées
EHRESMANN ...	T	Topologie algébrique
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)

Glangeaud	T	Géographie physique et Géologie dynamique
Godement	T	Mathématiques (M.P.C.)
Pisot	T	Technique Mathém. de la Physique
Lennuier	T	Physique (M.G.P.)
Rizet	T	Génétique (Orsay)
Routhier	T	Géologie appliquée
Mme Tonnelat.	T	Physique théorique
Dixmier	T	Mathématiques (M.P.C.)
Souchay	T	Chimie générale
Aigrain	T	Electrotechnique générale
Brusset	T	Chimie systématique
M. Lévy	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme Chaix ..	T	Chimie biologique
Mme Hurel-Py.	T	Biologie végét. (P.C.B.)
Pannetier	T	Chimie générale
Brun	T	Mécanique théorique des fluides I
Lederer	T	Chimie biologique (Orsay)
Mme Dubreil .	T	Mathématiques (Agrég.)
Mme Lelong ..	T	Mathémat. II (E.N.S.)
Bellair	T	Géologie (S.P.C.N.)
Cotte	T	Physique électricité
J.-E. Dubois ...	T	Chimie organique
Lamotte	T	Zoologie (E.N.S.)
A. Michel	T	Chimie minérale (Orsay)
Olmer	T	Energétique générale
Rouault	T	Electricité (Orsay)
Gauthier	T	Mécanique appliquée
Barchewitz ...	T	Chimie physique
Brossel	T	Physique atomique
Buser	T	Physiologie comparée
Camus	T	Physiol. végét.
Castaing	T	Physique II Thermod. (Orsay)
Curien	T	Minéralogie et Cristallographie
Moyse	T	Physiol. végét. (Orsay)
Mme Charniaux-Cotton	T	Evolution des êtres organ.
Possompes	T	Zoologie
Pullmann	T	Chimie quantique
Teillac	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay)
Tonnelat	T	Biologie physico-chimique
Ville	T	Econométrie
Willemart ...	T	Chimie (P.C.B.)
Dode	T	Chimie (Orsay)
Freymann	T	Recherches physiques
Guinochet	T	Biol. végétale (S.P.C.N., Orsay)
Roch	T	Géologie
Schatzman ..	T	Astrophysique
Termier	T	Géologie générale
Zamansky	T	Mathématiques générales
G. Lucas	T	Géologie
Allard	T	Chimie physique
Berthelot	T	Physique des particules fondamentales (Orsay)
Bricard	T	Météorologie et Physique de l'Atmosphère
Mme Albe-Fessard	T	Psychophysiologie
Friedel	T	Phys. des Solides (Orsay)
M. Julia	T	Etudes des Moléculaires naturelles complexes
Lender	T	Biologie anim. (S.P.C.N., Orsay)
Magat	T	Physico-chimie des radio-éléments
Mlle Quintin ..	T	Electrochimie
Monod	T	Chimie du métabolisme
Benoit	T	Physiol. anim. (Orsay)
De Possel	T	Analyse numérique
Charlot	T	Chimie analytique
Lemée	T	Ecologie végétale (Orsay)
Guérin	T	Chimie M.P.C. (Orsay)
M. Chatelet .	T	Chimie (P.C.B.)
Jean	T	Physique nucl. (Orsay)
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.)
Bergerard	T	Zoologie (Orsay)
Bertein	T	Electronique (Orsay)
Bouissieres ...	T	Radiochimie
Mme Couture .	T	Thermodynamique et Mécanique physique
Ellenberger ..	T	Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
Franc	T	Biologie animale (P.C.B.)
Schnell		Botanique trop.
Stolkowski ...	T	Physiologie végétale
Acher	T	Chimie biologique
Baudoin	T	Biologie animale (P.C.B.)
Beaumont		Biologie anim. (S.P.C.N.)
Blamont		Géophysique Ionosphère
Bourreau	T	Botanique
D. Curie		Physique (M.G.P.)
Durand-Delga .	T	Géologie
Freon	T	Chimie organ. (Orsay)
Heller	T	Physiologie végétale
Tortrat	T	Calcul des probabilités
Cailleux	T	Géologie (S.P.C.N.)
Magnan		Physique électricité
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire
Rollet	T	Chimie minérale
Mlle Josien ...	T	Chimie (S.P.C.N.)
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
Arnoult	T	Electronique (Orsay)
Chapelle	T	Physique I (Orsay)
Delange	T	Mathématiques I (Orsay)
Deny	T	Mathématiques générales (Orsay)
Germain	T	Mécanique théorique des fluides
Lacombe	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
Brochard	T	Physique (P.C.B., Orsay)
Cabannes	T	Mécanique générale
Lesieur	T	Mathématiques I (Orsay)
Mazet	T	Mécanique génér. (Orsay)

Caire		Géographie physique et Géologie dynamique
Comolet		Mécanique des fluides
Corabœuf	T	Physiologie anim. (Orsay)
Delloue	T	Physique de l'exosphère
Gorenflot		Botanique II (Orsay)
Houillon		Biologie animale (P.C.B.)
J. Jullien		Chimie (S.P.C.N., Orsay)
Malgrange	T	Tech. math. de la Physique (Orsay)
Olivier		Anthropologie
Nozeran	T	Botanique II (Orsay)
Blanc-Lapierre	T	Physique E.N.S. (Orsay)
Chevaugeon	T	Botanique (Orsay)
Kahane	T	Mathématiques (Orsay)
Samuel	T	Math. E.N.S. féminine
Kourganoff	T	Astronomie (Orsay)
Thiry	T	Mécanique céleste
Abeles		Physique (S.P.C.N.)
Amat	T	Physique (P.C.B.)
Auboin	T	Géologie
Mme Benoit-Gueutal	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
Bougis		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer)
Bruhat	T	Mathématiques (M.P.C.)
Brunn	T	Géologie histor. (Orsay)
Chabbal	T	Physique (M.G.P., Orsay)
Deheuvels	T	Mathémat. propé.
D'Espagnat	T	Physique théor. (Orsay)
Furon	T	Géologie (S.P.C.N.)
Mme Gans	T	Génétique
Geneves		Biologie végétale (P.C.B.)
Guilbert		Physiq. (C.U.S., Orléans)
Hupe	T	Pétrographie
Hollande	T	Biologie générale
Lions	T	Analyse numérique
Maitte	T	Chimie (P.C.B.)
Meyer		Physique propédeutique
Nicolas		Géologie appliquée
Panigel		Biologie générale
Mlle Fourcroy		Biologie végét. (S.P.C.N.)
Mme Choquet-Bruhat		Mécanique analytique et Mécanique céleste
Mlle Veil	T	Physiologie générale
Lwoff	T	Microbiologie
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale
Néron	T	Mathé. (M.P.C., Orsay)
Mme Pecker Wimel	T	Astrophysique
Balkansky		Physique (M.P.C.)
Le Corre	T	Electricité
Delcroix	T	Physique théor. (Orsay)
Gourdin		Physique théor. des hautes énergies (Orsay)
Lehmann	T	Phys. expér. des hautes énergies
Nataf	T	Physique nucl. et Radioactivité (Orsay)
Echalier		Biologie animale (P.C.B.)
Barraud		Physiologie cellulaire
Lioret		Physiologie végé. (Orsay)
Dars		Géologie structurale et géologie appliquée
Camefort	T	Botanique (agrégation)
Vichniewsky	T	Mécanique industrielle
Blaquière		Electronique (Orsay)
Arnous	T	Physique théorique
Tatibouet		Chimie (C.S.U., Orléans)
Mallivin	T	Mathém. propé. (Orsay)
Gaudemar		Chimie propédeutique
Perez y Jorba		Physique expé. des hautes énergies (Orsay)
David	T	Chimie (agrégat. Orsay)
Brousse	T	Mécanique théorique
Rosch	T	Astronomie
Guy	T	Physique expérimentale
Lazard		Mathématiques (M.P.C.)
P. Morel		Physique (M.P.C.)
Arsac		Programmation
Lefebvre		Chimie (M.P.C.)
Chappeville		Biochimie
Benoit		Physique (C.P.E.M.)
Rio		Chimie (C.P.E.M.)
Jauzein		Géologie (E.N.S.)
G. Prévost		B.V. (C.P.E.M.)
P. Favard		B.A. (C.P.E.M.)
Vilkas		Chimie (C.P.E.M.)
Mlle Ficini		Chimie (C.P.E.M.)
Lequeux		Astronomie
Cohen Tannoudji		Physique (M.P.C.)
Tavernier		Physique (C.P.E.M.)
Mme Roizen		Physique (C.P.E.M.)
M. Durand		B.A. (S.P.C.N.)
Ravier		Pétrographie
Roseau	T	Mécanique théorique des fluides
Roubine		Electronique
Silber	T	Chimie (P.C.B.)
Uebersfeld	T	Electronique
Yvon	T	Théories physiques
Hervé	T	Mathématiques
Jancovici		Physique atom. (Orsay)
Falk-Vairant		Physique nucl. (Orsay)
Fetizon		Chimie propé. (Orsay)
Cerf		Mathématiques (Orsay)
Pascaud		Physiologie
Mme Petit		B.A. (C.P.E.N.)
Brousse		Géologie (Orsay)
Cagniac		Physique agrég. (Orsay)
Leberre		Zoologie (Orsay)
Scheffer		Microbiologie (Orsay)
De Gennes		Phys. des solides (Orsay)
Riou		Phys. nuclé. exp. (Orsay)
Clauser		Chimie biol. (Orsay)
Chevalier		Physiol. animale (Orsay)

Secrétaire général . . . . R. Poullain

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

A MA FEMME...

AVANT-PROPOS

Ce travail nous a été proposé par Monsieur le Professeur H. GUÉRIN *et exécuté sous sa bienveillante direction dans son Laboratoire de la Faculté des Sciences d'Orsay.*

Qu'il nous permette de lui exprimer notre gratitude pour les conseils judicieux qu'il nous a prodigués et pour la formation que nous avons acquise dans son laboratoire.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Messieurs les Professeurs CHAPELLE et CHEMLA *pour avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury.*

Nous tenons également à exprimer toute notre reconnaissance à ceux qui nous ont aidé et tout particulièrement à notre camarade E. BARRILLON *qui nous a mis au courant de plusieurs techniques expérimentales, ainsi qu'à* Mademoiselle M. FRANÇOIS *dont la collaboration nous a toujours été très précieuse.*

Enfin, nous n'oublions pas l'ambiance chaleureuse et amicale du groupe des chercheurs et techniciens du Laboratoire avec qui les relations, dépassant souvent le terrain scientifique, ont toujours été très agréables.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534905_0075

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, des études sont poursuivies au laboratoire du Professeur H. Guérin, en vue de déterminer le comportement d'un grand nombre de carbones industriels vis-à-vis de divers gaz.

En effet, dès 1945, dans son ouvrage « Le problème de la réactivité des combustibles solides », le Professeur H. Guérin avait montré qu'il ne convenait pas de parler de réactivité d'un carbone d'une façon générale, mais qu'il était nécessaire d'examiner spécialement sa gazéification par divers gaz réactifs, par exemple : gaz carbonique, vapeur d'eau, oxygène, vapeur de soufre...

Pour éviter des confusions, il avait proposé de substituer au terme de réactivité, trop général, les termes de carboxyréactivité, hydroréactivité, oxyréactivité, thioréactivité...

Les premiers travaux de recherche sur la réactivité dirigés par le Professeur H. Guérin, ont porté sur la carboxyréactivité des cokes métallurgiques avec M. Hosti, et ont mis en évidence la variation de cette réactivité, en fonction du degré d'usure.

Cette étude a été approfondie par la suite avec M. Bastick sur six cokes métallurgiques ayant fait l'objet d'un ensemble d'essais à caractère industriel.

Enfin, très récemment, E. Barrillon a examiné la carboxyréactivité d'un grand nombre de cokes de brai et de cokes de pétrole.

Parallèlement, des essais de thioréactivité et d'hydroréactivité ont conduit respectivement J. Adam-Gironne et M. Moutach à proposer une cinétique de gazéification du carbone analogue à celle que l'on trouve en carboxyréactivité.

L'oxyréactivité n'avait fait jusqu'ici que l'objet de quelques essais de sondage ; sous la direction du Professeur H. Guérin, nous avons donc entrepris son étude systématique en opérant plus spécialement sur les mêmes six cokes métallurgiques.

La vitesse de réaction n'est pas la seule grandeur que l'on puisse déterminer ; il est intéressant de calculer en outre, comme dans toute étude de cinétique, les valeurs de l'énergie d'activation « E », de l'ordre cinétique « n » et d'un paramètre particulier à l'oxyréactivité ; le rapport CO/CO_2 des vitesses de gazéification du carbone à l'état d'oxyde de carbone et de gaz carbonique. L'examen de ces grandeurs devait nous conduire à distinguer les problèmes posés par la diffusion de ceux inhérents à la cinétique de la réaction de combustion elle-même.

La plupart des carbones possèdent en effet une porosité très importante et l'oxygène n'accède à la surface réagissante qu'après un cheminement à travers les très nombreux pores qui forment la texture du carbone ; la concentration en oxygène au voisinage de cette surface réagissante constituée avant tout par les parois des pores, est donc variable suivant que la texture est plus ou moins développée et la vitesse de la réaction plus ou moins grande.

On comprend alors pourquoi ce phénomène de diffusion interne complique l'étude cinétique de la réaction de combustion du carbone aux basses température (inférieures à 1.000°C) en ne permettant de mesurer le plus souvent que des valeurs apparentes des paramètres cinétiques.

Un autre facteur joue un très grand rôle dans l'étude cinétique de la combustion du carbone : la catalyse, due autant aux impuretés que renferme le carbone qu'à celles de l'oxygène (principalement des traces de vapeur d'eau).

Tandis que la diffusion interne masque les valeurs réelles des paramètres cinétiques, la catalyse modifie ces valeurs.

Les études sur la cinétique de la réaction du carbone avec l'oxygène ont surtout tendu jusqu'ici à éliminer, d'une part la diffusion interne en opérant à une température suffisamment faible, et d'autre part les effets catalytiques en purifiant le carbone étudié et l'oxygène.

Dans ces conditions, les valeurs de la vitesse d'oxydation du carbone pur par de l'oxygène pur, ainsi que l'énergie d'activation de cette réaction, sont à peu près bien connues, mais les valeurs de l'ordre cinétique et du rapport CO/CO_2 sont encore mal précisées.

L'effet de la catalyse a surtout été étudié en ajoutant à un carbone purifié des catalyseurs solides par des procédés divers et critiquables car ces introductions, même réalisées sur les parois des pores, ne sont que superficielles et les catalyseurs ne sont pas intégrés à la structure du carbone.

Il nous a donc semblé utile de comparer les résultats obtenus sur les six cokes métallurgiques étudiés qui contiennent entre 5 et

10 % d'impuretés minérales, d'une part avec ceux relatifs à la réaction non catalysée, et d'autre part avec ceux fournis par l'examen de carbones renfermant beaucoup moins d'impuretés catalytiques que les cokes métallurgiques.

On a par conséquent soumis aux mêmes essais que ces cokes métallurgiques des carbones assez différents en choisissant notamment des échantillons fournis par le Groupe Français d'Etude des Carbones, susceptibles de constituer des termes de comparaison ; ce sont :

— deux graphites G.F.E.C. : n° 1 : artificiel purifié à haute température ; n° 2 : naturel de Madagascar ;

— un graphite pyrolytique (G.F.E.C.) préparé à 1.950°C, purifié à 3.000°C (ces trois premiers échantillons ont des taux de cendres de l'ordre de quelques p.p.m.);

— quatre échantillons d'un coke de saccharose (G.F.E.C.) préparés à 1.000, 1.500, 2.000 et 2.500°C, et dont les taux de cendres sont respectivement de 56, 54, 28 et 10 p.p.m. ;

— un coke de brai, fourni par Carbone Lorraine, traité à 1.100, 1.200, 1.500, 1.700, 2.200, 2.500, 2.700 et 3.000°C (les taux de cendres à ces différentes températures étant : 2.200, 1.900, 1.230, 820, 800, 700, 180 et 50 p.p.m.);

— enfin quelques échantillons de cokes de brai et de pétrole d'origines diverses déjà étudiés, quant à leur carboxyréactivité, au laboratoire du Professeur H. Guérin.

Chapitre 1

VITESSE DE REACTION

INTRODUCTION

Comme l'ont montré M. Moutach et H. Guérin [1], une détermination de réactivité initiale (sans variation notable de la masse de l'échantillon) n'a pas grande signification ; il est nécessaire d'étudier l'évolution de la réactivité en fonction du degré d'usure U défini par la relation :

$$U = \frac{m_0 - m}{m_0} 100$$

les masses m_0 et m étant les masses du carbone contenu dans l'échantillon à l'instant initial et à l'instant t (dans le cas d'un échantillon ne renfermant pas de matières minérales, m_0 et m sont également les masses de l'échantillon aux instants 0 et t).

Ainsi, à la vitesse instantanée de réaction V définie par :

$$V = -\frac{dm}{dt}$$

il est préférable, dans la plupart des cas, de substituer la réactivité R définie par

$$R = -\frac{1}{m}\frac{dm}{dt}$$

qui tient compte de l'évolution de la masse de carbone présente dans l'échantillon ; nous l'exprimerons en $mg.h.^{-1}g.^{-1}$.

Poursuivant l'étude de la réactivité, M. Moutach et H. Guérin [2], puis M. Bastick et H. Guérin [3], ont établi que la texture d'un coke évoluait au cours de sa gazéification aussi bien par la vapeur d'eau que par le gaz carbonique.

De plus, R. Magrone [4] et J. Serpinet [5] ont trouvé une relation approximative de proportionnalité entre la réactivité de différents graphites et la surface B.E.T. mesurée pour le même degré d'usure, ce qui leur a permis de définir une réactivité rapportée à l'unité de surface B.E.T. ou vitesse spécifique qui est donc sensiblement une constante caractéristique d'un graphite donné.

La détermination de cette vitesse spécifique a été reprise par F.M. Lang [6] sur des graphites d'origines diverses et de textures très différentes caractérisées par des rugosités (rapport de la surface développée B.E.T. à la surface géométrique de l'échantillon) variant de 8 à 9.200 ; les vitesses spécifiques d'oxydation de ces graphites dans l'air, dont on a éliminé toute trace de vapeur d'eau, sont d'une

part constantes au cours de la combustion et ont, d'autre part, des valeurs à peu près égales (à 620°C) comprises entre 5 et 10 mg. $h.^{-1}m.^{-2}$.

Dans ce chapitre, après la description des dispositifs expérimentaux et la comparaison des méthodes gazométrique et thermogravimétrique, on étudiera les variations de R en fonction du degré d'usure U pour les six cokes métallurgiques étudiés qui sont les cokes de : Carling, Thionville, Reden, Frédéric-Henri, Anzin et Liévin.

Ces cokes ont été choisis parce qu'ils ont déjà fait l'objet d'études antérieures quant à leurs propriétés physiques et à leur carboxy-réactivité [7, 8].

Puis, après avoir comparé ces résultats avec ceux obtenus pour d'autres carbones, on analysera pour les six cokes les variations de la réactivité rapportée à la surface développée (B.E.T.).

Enfin, on examinera le rôle de deux facteurs jusqu'ici peu étudiés, tout au moins en ce qui concerne la réaction catalysée, et qui influent notablement sur les valeurs de R : le degré de graphitation de l'échantillon et la teneur en vapeur d'eau de l'oxygène ou de l'air réagissants.

I-1 — METHODE DE DETERMINATION DE LA REACTIVITE

Les deux principales méthodes de détermination de la réactivité sont les méthodes gazométrique et thermogravimétrique.

C'est avant tout la méthode gazométrique qui a été utilisée dans cette étude ; le schéma de la *figure 1-1* en indique le dispositif expérimental :

1) *Ensemble de purification primaire* (si on emploie de l'air) qui comprend après une pompe à membrane, des « laveurs » à acide sulfurique concentré et à potasse en solution pour une élimination sommaire de la vapeur d'eau et du gaz carbonique, puis deux colonnes à anhydrone (perchlorate de magnésium anhydre) et à pastilles de potasse, destinées à parfaire l'absorption de la vapeur d'eau et du gaz carbonique.

2) La purification primaire n'est pas nécessaire si on utilise de l'oxygène qualité 99,98 % de l' « Air Liquide » ; on placera simplement dans ce cas une colonne à anhydrone pour avoir la même teneur en vapeur d'eau (environ 100 p.p.m., mesurée à l'aide d'un « *hygromètre à point de rosée* ») que dans l'ensemble 1.

3) Dans certaines expériences où l'on désire éliminer toute trace de vapeur d'eau, on utilise après l'ensemble 2, un ensemble de *purification secondaire 3,* du même type que celui mis au point par G. Hoynant [9] : il se compose essentiellement d'un serpentin en tube de pyrex de 6 mètres de long rempli de billes de verre et plongeant dans un vase « Dewar », dans lequel on verse de l'oxygène liquide ; ce dispositif est précédé d'un autre serpentin plongeant dans de la carboglace contenue également dans un vase « Dewar », dans le but d'éliminer en grande partie la vapeur d'eau et d'éviter ainsi la formation de bouchons de glace à l'entrée du piège à oxygène liquide.

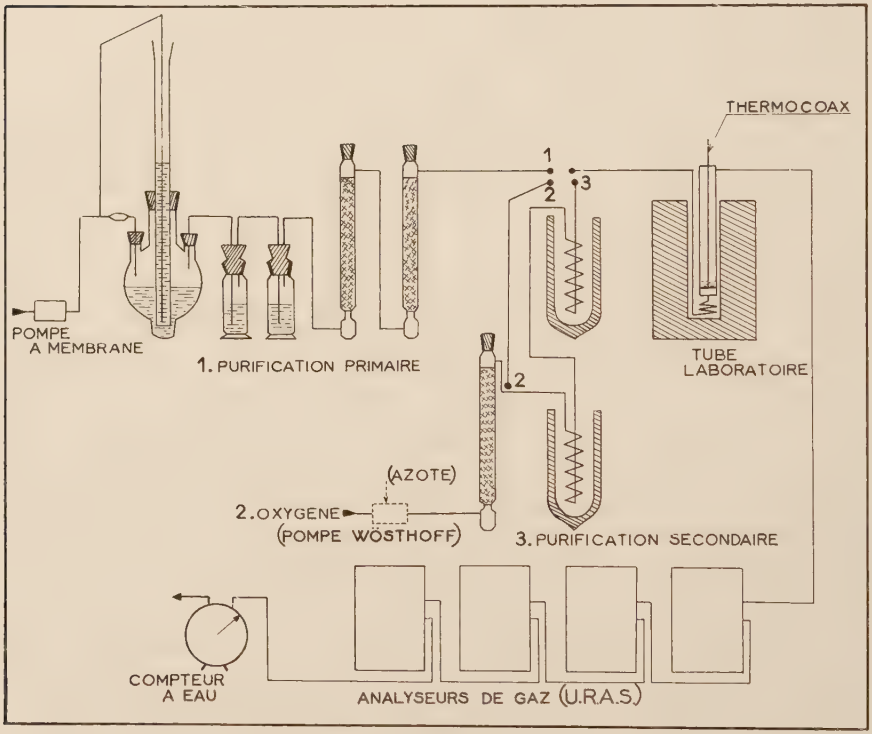

Figure 1-1

— Ces ensembles de purification sont suivis du *tube laboratoire* en silice dans lequel l'échantillon est disposé sur une plaque de silice frittée et traversé par le courant gazeux ; la température est mesurée au sein de la masse de carbone à l'aide d'un thermocoax « Sodern »

plongeant dans un puits thermométrique ; le tube laboratoire est placé dans un four Adamel régulé à moins de 1° près, ce qui ne veut pas dire pour autant que la température au sein de l'échantillon soit automatiquement maintenue à moins de 1° près ; il convient pour cela de satisfaire à certaines conditions :

a) Faire en sorte que l'échantillon se trouve dans la « zone homogène » du four ;

b) Utiliser une plaque frittée dont le diamètre n'excède pas 30 mm ;

c) Avoir de préférence un tube à double paroi de silice avec vide entre les deux parois ;

d) Préchauffer suffisamment les gaz (d'où sur le schéma l'indication d'un serpentin destiné à allonger le trajet des gaz dans la zone chaude du four, dans le cas d'une circulation de bas en haut).

— Si on emploie les ensembles de purification 2 et 3, l'appareillage est entièrement en verrerie soudée après le piège à oxygène liquide, jusqu'au contact des gaz avec l'échantillon, pour éviter d'introduire des impuretés (en particulier des vapeurs de graisse).

— Dans le cas des purifications 1 et 2, on préférera inverser le trajet des gaz dans le tube laboratoire (ce qui ne modifie pas la vitesse de réaction) et par l'emploi de rodages en silice et en pyrex, simplifier ainsi les opérations de mise en place et de retrait de l'échantillon.

— Le tube laboratoire est suivi d'analyseurs Uras à CO et CO_2 classiques [1] ; on a utilisé deux analyseurs pour CO avec des échelles de 0 à 0,1 % pour l'un et 0 à 1,5 %, avec échelle complémentaire de 1,5 à 3 % pour l'autre ; et deux analyseurs pour CO_2 avec les mêmes échelles.

— Les indications de ces analyseurs sont enregistrées sur un appareil Meci et on mesure le débit des gaz à la sortie du circuit à l'aide d'un compteur à eau.

— Les analyseurs permettent de connaître les teneurs en CO et CO_2 à chaque instant proportionnelles à la vitesse instantanée de la réaction ; pour déterminer R, on utilise un calcul basé sur le même principe que celui décrit par M. Moutach et H. Guérin [1].

La réactivité peut être mesurée également à l'aide d'une méthode thermogravimétrique, telle que celle décrite par M. Bastick et H. Guérin [8] pour l'étude de la carboxyréactivité des six cokes métallurgiques.

Les deux méthodes ont été comparées par P. Rebaudières et H. Guérin [10], puis M. François, Y. Grillet, P. Rebaudières et H. Guérin [11] qui ont tiré les conclusions suivantes :

1° Il faut veiller très attentivement, quelle que soit la méthode, à ce que la température au sein de l'échantillon demeure constante tout au long d'un essai ; en effet, il peut se produire une autoinflammation de l'echantillon par suite de l'exothermicité de la réaction : des conditions de température à ne pas dépasser ont été définies par ces auteurs en fonction de la masse et de la nature de l'échantillon.

2° Il convient également de remplacer le panier de platine utilisé couramment dans la méthode gazométrique par un panier en fils de silice, car le platine provoque la réaction $CO + 1/2\ O_2 = CO_2$, à une température inférieure à la température de combustion du CO.

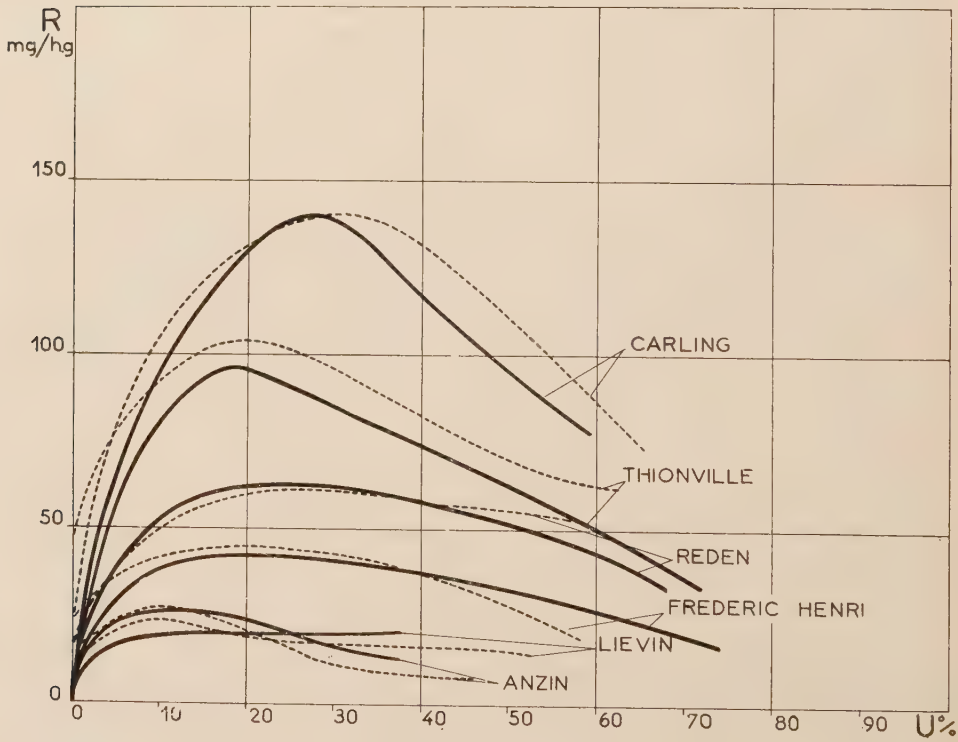

Figure 1-2

3° Quelle que soit la méthode employée, ni la masse de l'échantillon, ni le débit des gaz n'ont d'influence décelable sur la réactivité, ce qui montre qu'il n'existe pas de diffusion externe de l'oxygène à cette température.

4° Des conditions opératoires communes aux deux méthodes ayant été choisies :

— masse à l'essai : 500 mg ;

— débit des gaz : 600 cm^3/mn ;

— diamètre des grains : 0,4-1 mm ;

on peut constater sur la *figure 1-2* que celles-ci fournissent des résultats comparables à 10 % près, ce qui constitue une bonne corrélation si l'on tient compte de ce que la réactivité n'est calculée qu'à 5 % près ; ajoutons que ces réactivités ont été déterminées dans l'air après passage à travers l'ensemble de purification n° 1.

Les deux méthodes peuvent donc être employées indifféremment, mais on a préféré la méthode gazométrique qui, bien que plus délicate expérimentalement, présentait ici deux avantages :

— on peut l'utiliser sur une gamme de températures plus étendue que celle admise par la méthode thermogravimétrique : par exemple, avec les cokes métallurgiques, on peut mesurer la réactivité entre 400°C et 700°C au lieu d'un intervalle de 450°C à 600°C pour l'autre ;

— seule elle permet de connaître le rapport CO/CO_2, dont l'importance est grande dans une étude cinétique de l'oxyréactivité.

I-2 — COMPARAISON AVEC LES REACTIVITES D'AUTRES CARBONES

Les courbes de la *figure 1-3* montrent qu'il est difficile de comparer les réactivités de différents carbones : on a en effet représenté les variations de R en fonction du degré d'usure U pour le Coke de Carling, le plus réactif des cokes métallurgiques, le graphite G.F.E.C. n° 1, deux cokes de saccharose et deux cokes de brai, ces réactivités ayant été mesurées, dans des conditions de température différentes, soit avec de l'air, soit avec de l'oxygène.

En effet, il est impossible de trouver une température commune où la réactivité soit mesurable par la méthode gazométrique en définissant un essai standard. De plus les réactivités R varient considérablement en fonction de U et d'une façon différente pour chaque carbone, donc même en connaissant l'énergie d'activation de chacun d'eux, ce qui permettrait le calcul de la réactivité à une température commune, on voit qu'il n'existe pas de valeur de U pour laquelle on pourrait les comparer.

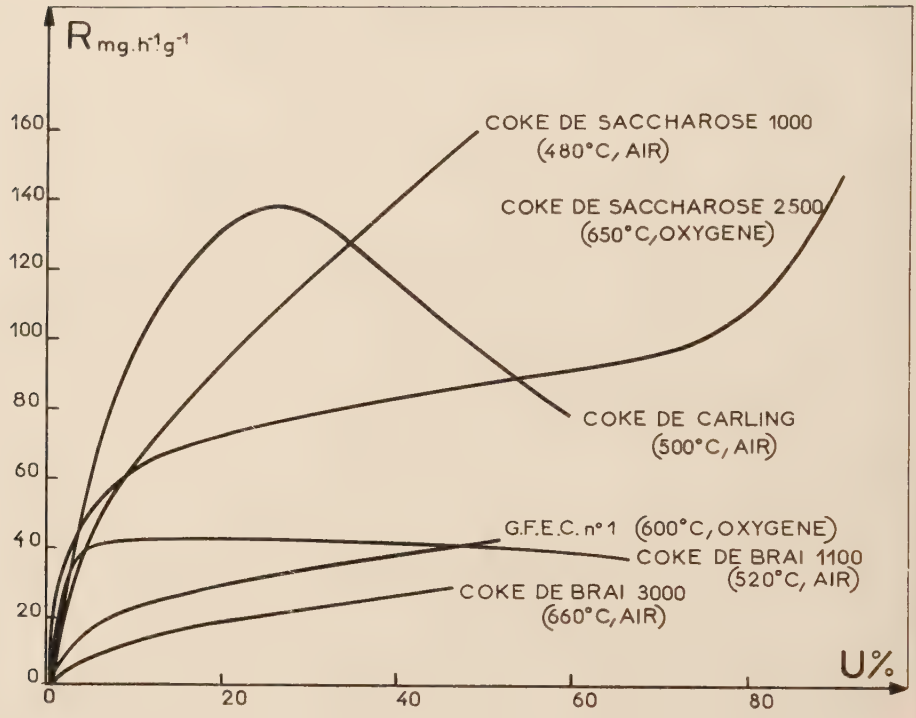

Figure 1-3

Ces formes de courbes très diverses confirment les résultats déjà cités [2] et [8] qui montrent que les valeurs de R dépendent de l'évolution de la texture de chaque carbone.

Un essai d'interprétation [11] des formes de ces courbes pour les cokes métallurgiques conduit à supposer que la croissance initiale de R correspond au développement d'une porosité fermée, ce qui est confirmé par un accroissement correspondant de la surface B.E.T. (mesurée par adsorption d'azote à — 196°C) qui passe de 1 à 2 m^2/g à des valeurs comprises entre 50 et 100 m^2/g suivant les cokes, pour $U > 15\ \%$.

Pour le coke de saccharose 1.000, on peut admettre que se produit le même phénomène car sa surface B.E.T. varie de 10 m^2/g pour $U = 0\ \%$ à environ 600 m^2/g pour $U = 10\ \%$ et continue à croître plus lentement ensuite, ce qui explique que la croissance de R ne s'arrête pas comme pour les cokes métallurgiques vers 20 % de degré d'usure.

Dans le cas du coke de saccharose 2.500, ce développement de surface interne semble se produire pour un degré d'usure plus élevé, or la surface B.E.T. n'est que d'environ 3 m^2/g pour $U = 10\ \%$; on est donc conduit à penser que le traitement à haute température a créé une microporosité difficilement accessible.

Au développement d'une porosité fermée, phénomène principal dans les cas

ci-dessus, se superpose toujours un accroissement de surface provoqué par la gazéification du carbone qui élargit les pores.

G. Hoynant [9] montre que ce développement de surface est pour une aire de 4.300 cm^2/g avec des pores de 3.400 Å de diamètre :

$$\frac{dS}{dt} = 1{,}01 \ cm^2 \ mm^{-1}$$

tandis que pour la même surface mais pour des pores de 53 Å de diamètre

$$\frac{dS}{dt} = 65 \ cm^2 \ mm^{-1}$$

On comprend alors, sans entrer dans le détail des problèmes de texture qui sont très complexes, pourquoi l'accroissement de réactivité est lent pour le graphite G.F.E.C. n° 1 et le coke de brai 3.000, carbones n'ayant pas de porosité fermée et dont les diamètres des pores sont de l'ordre du micron.

La décroissance des courbes dans le cas des cokes métallurgiques au-delà de 30 % de degré d'usure peut être attribuée à l'augmentation des diamètres de certains pores et à la jonction de pores voisins.

Ces quelques indications très sommaires montrent combien la forme de l'évolution de R en fonction de U est liée avant tout à la texture de l'échantillon et aux modifications qu'elle subit en cours de combustion, mais il est difficile de donner une interprétation rigoureuse de ces phénomènes.

I-3 — VITESSE SPECIFIQUE DES COKES METALLURGIQUES

Cette vitesse a été déterminée pour trois des six cokes métallurgiques étudiés : les cokes de Carling, le plus réactif, de Liévin, l'un des moins réactifs et de Reden, de réactivité moyenne.

La figure 1-4 montre que les valeurs de R/S pour ces trois cokes se placent assez bien sur une courbe unique en fonction de U. Cette courbe n'est pas une droite horizontale comme dans le cas de la réaction non catalysée, mais il est remarquable cependant que les vitesses spécifiques de trois cokes métallurgiques soient sensiblement égales alors que leurs réactivités sont très différentes (*fig. 1-2*).

On peut donc interpréter les différences de réactivité des six cokes métallurgiques en les attribuant à des différences de texture. Pourtant l' « Etude des propriétés des six cokes » [7] donne des valeurs à peu près égales de la porosité de ces cokes : 48 ± 3 %. Les différences de textures entre ces six cokes sont donc faibles.

Plus loin, ce même rapport indique que la carboxyréactivité, qui donne le même classement que l'oxyréactivité [11], croît avec le pourcentage en matières volatiles de la pâte qui a servi à leur préparation ; donc R est liée à une propriété de la houille.

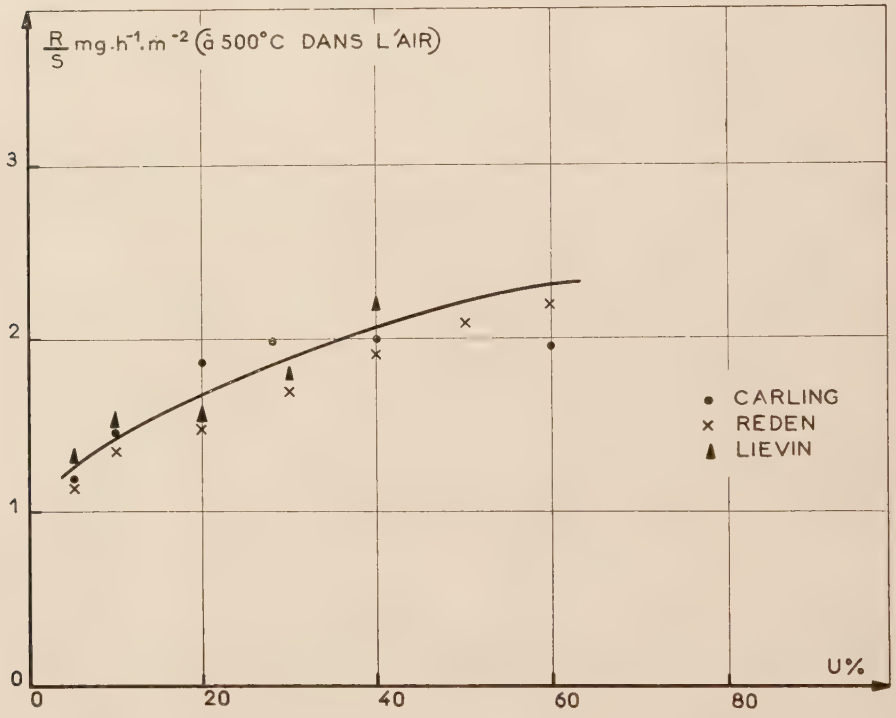

Figure 1-4

Or, l'étude aux rayons X de ces cokes [7], montre que l'organisation cristalline est d'autant plus développée que le pourcentage en matières volatiles de la houille est plus faible.

En résumé : R est donc d'autant plus grand que le coke a une structure plus mal organisée.

Etant donné que d'après L.D. Loch et A.E. Austin [12], le volume des micropores augmente quand les dimensions des cristallites diminuent et que, comme on l'a vu, ces cokes ont tous à peu près la même valeur de la porosité, on en conclut que les différences de réactivité entre eux proviennent de la microporosité (pores de rayons inférieurs à 25 Å).

I-4 — FACTEURS INFLUENÇANT LA REACTIVITE

Abstraction faite des variations de texture, le facteur primordial est évidemment la présence ou l'absence de catalyseurs ainsi que leur nature et leur concentration.

On n'étudie pas ici l'influence de tel ou tel catalyseur, mais on peut comparer les vitesses spécifiques à telle température et pour un même degré d'usure des différents carbones étudiés possédant chacun un ensemble particulier d'impuretés catalytiques.

Le tableau 1-1 donne les valeurs de R/S en $mg.h^{-1}.m^{-2}$ à 500° C, mesurées dans l'oxygène renfermant environ 100 p.p.m. de vapeur d'eau et pour U = 10 %.

TABLEAU I-1

Carbone		R/S $mgh^{-1}m^{-2}$
Graphite G.F.E.C. n° 1		0,055
Cokes métallurgiques (d'après *fig. 1-4*)		6
Cokes de saccharose H.T.T. * =	1.000°C	1,63
	1.500°C	1,14
	2.000°C	0,74
	2.500°C	0,43
Cokes de brais H.T.T. =	1.100°C	122
	1.200°C	96
	1.500°C	47
	1.700°C	7,8
	2.200°C	53
	2.500°C	73
	2.700°C	50
	3.000°C	4,5

(*) *Heat Treatment Temperature.*

Ces réactivités n'ont pas toutes été déterminées à 500° C, mais certaines (les plus faibles) mesurées à plus haute température, ont été calculées à 500° C d'après les valeurs de l'énergie d'activation (*Chap. IV*). La valeur donnée pour le graphite G.F.E.C. n° 1, compte tenu de la présence de 100 p.p.m. de vapeur d'eau s'accorde assez bien avec les valeurs données par F.M. LANG [6] à 620° C dans l'air sec pour les graphites purs. Pour tous les autres carbones, la réaction s'opère en régime catalytique.

— *Cokes métallurgiques :* le fait de trouver la même valeur de R/S, comme on l'a vu précédemment, prouve que les impuretés catalytiques sont de même nature pour tous, et, étant donné leurs fortes teneurs [7], on peut considérer qu'on est à saturation de ces impuretés.

— *Cokes de Saccharose :* dans ce cas, l'effet catalytique est plus faible mais demeure important ; il décroît régulièrement avec la H.T.T. et pour le coke 2.500, la vitesse spécifique n'est plus que six fois celle du G.F.E.C. n° 1.

— *Cokes de brais :* pour les premiers, on trouve une vitesse spécifique très grande, bien supérieure à celle des cokes métallurgiques, mais l'activité catalytique décroît ensuite comme pour les cokes de saccharose, linéairement en fonction de la H.T.T., avec cependant une pente plus grande.

Au-dessus de 1.800°C les cokes de brais n'ont pas le même comportement que les cokes de saccharose : la vitesse spécifique passe par un maximum très accentué pour une H.T.T. d'environ 2500° C puis reprend pour 3.000°C une valeur sensiblement égale à celle du coke 1.700.

La comparaison avec les variations de vitesses spécifiques en fonction de la H.T.T. pour le coke de saccharose, carbone « dur » donc non graphitable selon J. Maire et J. Mering [13], nous conduit à penser que la vitesse spécifique est influencée par la graphitation.

Le coke de brai étudié est en effet graphitable et les valeurs de g : fraction des couches atomiques élémentaires ayant subi la transformation interne de graphitation ou encore : nombre relatif de couches d' « épaisseur graphitique » 3,35 Å présentes dans les empilements [13], montrent en effet le passage progressif de l'état de carbone amorphe (g = 0) à l'état de graphite (g = 1), quand la H.T.T. augmente (*Tableau 1-2*).

Tableau I-2

H.T.T.	g
1.200	0
1.700	0,24
2.200	0,60
2.500	0,80
2.700	0,90
3.000	0,92

Donc la variation de vitesse spécifique du coke de brai pour des H.T.T. comprises entre 1.800°C et 3.000°C est liée à une modification de structure qui se produit au cours de la graphitation.

INFLUENCE DE LA VAPEUR D'EAU

Examinons pour terminer, l'influence de la teneur en traces de vapeur d'eau de l'oxygène réagissant en mesurant la vitesse spécifique des carbones précédents avec de l'oxygène ayant traversé les ensembles de purification 2 et 3 (§ I 1) donc privé de toute trace de vapeur d'eau.

On constate par comparaison avec les résultats précédents obtenus avec de l'oxygène contenant environ 100 p.p.m. de vapeur d'eau que :

1° Les traces de vapeur d'eau ne semblent avoir aucun effet sur l'oxyréactivité des cokes métallurgiques, des cokes de saccharose et des cokes de brais sauf le coke 3.000.

2° La vapeur d'eau inhibe la vitesse de réaction du graphite G.F.E.C. n° 1 et celle du coke de brais 3.000, puisque l'on trouve approximativement 1,5 pour le rapport des vitesses spécifiques dans : d'une part, l'oxygène « sec » ; et d'autre part, l'oxygène renfermant 100 p.p.m. de vapeur d'eau.

On a constaté un résultat analogue avec le graphite G.F.E.C. n° 2 ainsi qu'un très léger effet inhibiteur sur la réactivité du coke de brai 2.200, effet qui peut être dû à une erreur expérimentale, ou indiquer une évolution de l'influence de la vapeur d'eau en fonction de la H.T.T.

3° Pour le pyrographite G.F.E.C. on constate une nette catalyse par la vapeur d'eau puisque sa vitesse dans l'air « sec » est environ deux à trois fois plus faible que celle mesurée avec de l'air renfermant de l'ordre de 100 p.p.m. de vapeur d'eau.

Les résultats 2 et 3 ci-dessus sont en accord du point de vue qualitatif avec ceux de F.M. Lang, P. Magnier et S. May [14] d'une part, et avec ceux de G. Hoynant [9] et C. Heuchamps [15] d'autre part, mais le résultat 1 relatif aux réactions catalysées n'avait pas été mentionné jusqu'ici.

Cependant, cette étude pourrait être poursuivie pour savoir si l'effet des traces de vapeur d'eau est lié à la graphitation ou à l'absence d'impuretés catalytiques.

REFERENCES

1. Moutach (M.) et Guérin (H.). — *Bull. Soc. Chim.* (1958), pp. 1008-1019.

2. Moutach (M.) et Guérin (H.). — *Bull. Soc. Chim.* (1959), pp. 102-115.

3. Bastick (M.) et Guérin (H.). — *Bull. Soc. Chim.* (1961), pp. 127-133.

4. Magrone (R.). — *Thèse Doct. d'Etat,* Nancy (1954).

5. Serpinet (J.). — *Thèse Ing. Doct.,* Nancy (1956).

6. Lang (F.M.). — *C.R. Ac. Sc.* (1962), p. 1511.

7. I.R.S.I.D. — Etude des propriétés des six cokes. Publ. n° 35 (1957).

8. Bastick (M.) et Guérin (H.). — *J. Chim. Phys.* (1961), *56,* pp. 97-105.

9. Hoynant (G.). — *Thèse Ing. Doct.,* Nancy (1959).

10. Rebaudières (P.) et Guérin (H.). — *C.R. Ac. Sc.* (1964), t. 258, p. 2341.

11. François (M.), Grillet (Y.), Rebaudières (P.) et Guérin (H.). — *Bull. Soc. Chim.* (1964), p. 371.

12. Loch (L.D.) et Austin (A.E.). — *Second Conf. on Carbon,* p. 65.

13. Maire (J.) et Mering (J.). — *J. Chim. Phys.* (1961), *57,* p. 803.

14. Lang (F.M.), Magnier (P.) et May (S.). — *Proceed. of 5th Conf. on Carbon,* vol. 1, p. 171.

15. Heuchamps (C.). — *Thèse Ing. Doct.,* Nancy (1960).

Chapitre 2

INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

INTRODUCTION

Un travail de M. LETORT et R. MAGRONE [1] sur l' « influence de la taille des grains dans l'étude de la vitesse de combustion du graphite », avait permis à ces auteurs de mettre en évidence un certain effet de diffusion interne dès 525°C. Ce résultat fut modifié ensuite par une étude de J. SERPINET [2] qui montra que la diffusion interne n'intervenait qu'à partir d'une température assez nettement supérieure comprise entre 600°C et 700°C suivant la nature du graphite.

L'influence de la granulométrie fut également analysée par M. BASTICK et H. GUÉRIN [3] en carboxyréactivité.

L'étude de cette influence apporte en effet des renseignements concernant le rôle joué par la texture dans la réactivité des carbones et il convenait de l'examiner dans le cas de l'oxyréactivité des cokes métallurgiques.

Comme les expériences doivent être nombreuses pour un même carbone, on l'a surtout étudiée avec le coke de Reden, qui se trouve en position médiane dans le classement des cokes métallurgiques, en fonction de leur oxyréactivité (*Chap. I, fig. 1-2*).

Quelques essais sur les cokes de Carling et d'Anzin aux deux extrémités de l'échelle de réactivité des cokes métallurgiques, ainsi que sur le graphite G.F.E.C. n° 1, complètent cette étude.

Toutes les expériences ont été réalisées en courant d'oxygène renfermant environ 100 p.p.m. de vapeur d'eau.

II-1 — OBTENTION DE GRAINS CALIBRES

La méthode la plus simple pour obtenir des grains d'une taille déterminée consiste à broyer dans un mortier un bloc de l'échantillon étudié, puis à le tamiser.

Le mortier et le pilon sont en carbure de tungstène pour éviter l'introduction d'impuretés arrachées par frottement. Les tamis (à mailles métalliques) ont des ouvertures allant de 10 microns à 10 mm.

Au-dessous de 100 microns, domaine pratiquement jamais exploré jusqu'ici dans l'étude de la réactivité, les opérations de broyage et de tamisage sont particulièrement longues et délicates.

L'influence de ces traitements sur les caractéristiques des carbones étudiés est certaine :

— on constate par exemple que le taux de cendres du coke de Reden qui est de 7,6 % pour un bloc, varie en fonction de la taille des grains en passant par un minimum égal à 6,7 % pour un diamètre moyen (dm) = 130 microns, puis augmente pour des diamètres de grains inférieurs, jusqu'à atteindre 12 % pour dm = 20 microns ;

— une telle variation est difficilement mesurable sur le graphite G.F.E.C. n° 1 dont le taux de cendres est de l'ordre de quelques p.p.m. ; par contre, on constate que la surface B.E.T. de celui-ci augmente quand le diamètre des grains diminue comme le montre le *Tableau II-1.*

TABLEAU II-1

dm (microns)	$S_{B.E.T.}$ (m^2/g)
700	1,25
180	1,4
71,5	2,14
45	3,5
17,5	4

De même, un accroissement de la surface B.E.T. qui ne peut être imputé uniquement à l'augmentation de la surface géométrique des grains (de l'ordre de 0,3 m^2/g pour des sphères de 10 microns de diamètre) a été également observé par J. SERPINET [2] avec un National Carbon ainsi que par P.L. WALKER et S.B. SEELEY [4] sur un graphite naturel de Ceylan.

Pour interpréter correctement les effets de la granulométrie sur l'oxyréactivité, on sera donc amené à comparer non seulement les réactivités de grains de différentes tailles, mais encore leurs réactivités rapportées à la surface B.E.T. développée par la réaction, ou vitesses spécifiques (*Chap. I*).

II-2 — INFLUENCE DE LA TAILLE DES GRAINS SUR LA REACTIVITE

II-21) Cas du coke de Reden à 450°C

On mesure par la méthode gazométrique la réactivité de diverses « tranches granulométriques » de grains de coke de Reden. Une « tranche granulométrique » est définie par les ouvertures de deux

tamis : l'un à travers les mailles duquel tous les grains de la « tranche » sont passés, l'autre dont les mailles ont refusé le passage à ces mêmes grains ; on peut également la définir par la moyenne dm en mm, des ouvertures des deux tamis précédents.

Les courbes de la *figure 2-1* représentent les variations de R en fonction de U pour de telles tranches granulométriques entre 10 microns et 10 mm.

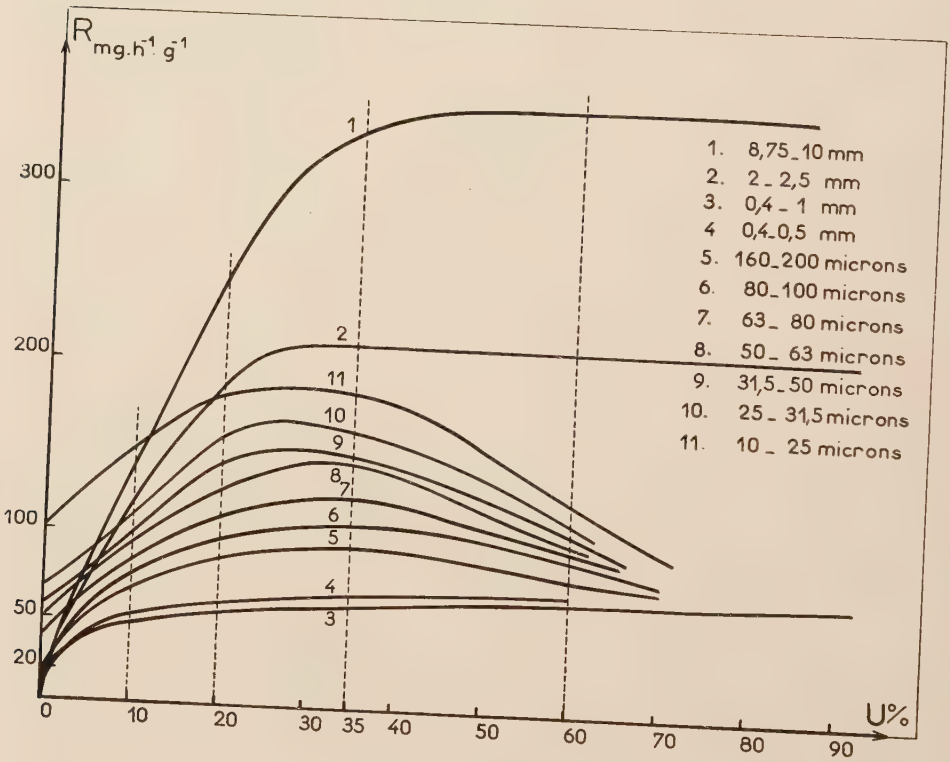

Figure 2-1

On note une différence dans les formes de ces courbes : celles qui correspondent à des diamètres supérieurs à 0,4 mm présentent une partie rapidement croissante jusqu'à environ 40 % de degré d'usure, suivie d'un palier ; les autres se caractérisent par une première partie croissante qui atteint un maximum pour un degré d'usure d'environ 30 % et qui est suivie d'une partie décroissante dont la pente est d'autant plus grande que la granulométrie est plus fine.

De plus, pour les premières, la réactivité varie dans le même sens que le diamètre moyen des grains ; et pour les secondes, la réactivité varie en sens inverse.

On peut mieux représenter ces résultats en suivant l'évolution de R en fonction de 1/dm pour une valeur donnée de U.

Considérons en effet un grain théorique 1 de forme sphérique dont le système de pores est homogène dans toute la masse : soit D_1 son diamètre ; et un grain théorique 2 de diamètre différent D_2 ; si la combustion s'opère en régime homogène, c'est-à-dire avec une vitesse égale dans toute la masse de ces grains, leurs vitesses de gazéification seront proportionnelles à leurs masses, donc à leurs volumes et le rapport des vitesses de combustion des grains 1 et 2 sera :

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^3$$

Par contre, le rapport de leurs réactivités sera :

$$\frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{m_2}{m_1}$$

c'est-à-dire, puisqu'ils sont homogènes :

$$\frac{V_1}{V_2} \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^3$$

par conséquent, dans ce cas : $R_1 = R_2$.

Mais en régime de diffusion interne, c'est-à-dire avec réaction seulement dans une mince couche superficielle pour chaque grain, le rapport des vitesses instantanées est proportionnel au rapport du carré des diamètres des grains et comme on a toujours

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{V_1}{V_2} \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^3$$

le rapport des réactivités est dans ce cas égal à :

$$\frac{D_2}{D_1}$$

Donc, si l'on est en régime de combustion homogène, dit « chimique », la réactivité doit être indépendante du diamètre des grains, et si l'on est en régime de diffusion interne, la réactivité doit varier proportionnellement à l'inverse du diamètre des grains.

Bien entendu, il n'existe pas de régime chimique pur, ni de régime de diffusion se limitant à une couche superficielle suffisamment mince pour que l'on puisse admettre que la vitesse soit rigoureusement pro-

portionnelle à la surface du grain, mais on peut cependant espérer mettre en évidence par cette représentation des régimes voisins de l'un de ces deux cas théoriques.

Sur la *figure 2-2* sont représentées en fonction de 1/dm les courbes de variation de la réactivité pour différents degrés d'usure : 10, 20, 35 et 60 %. On examinera tout d'abord en détail celle qui correspond à U = 35 %, c'est-à-dire aux valeurs maximales de la réactivité.

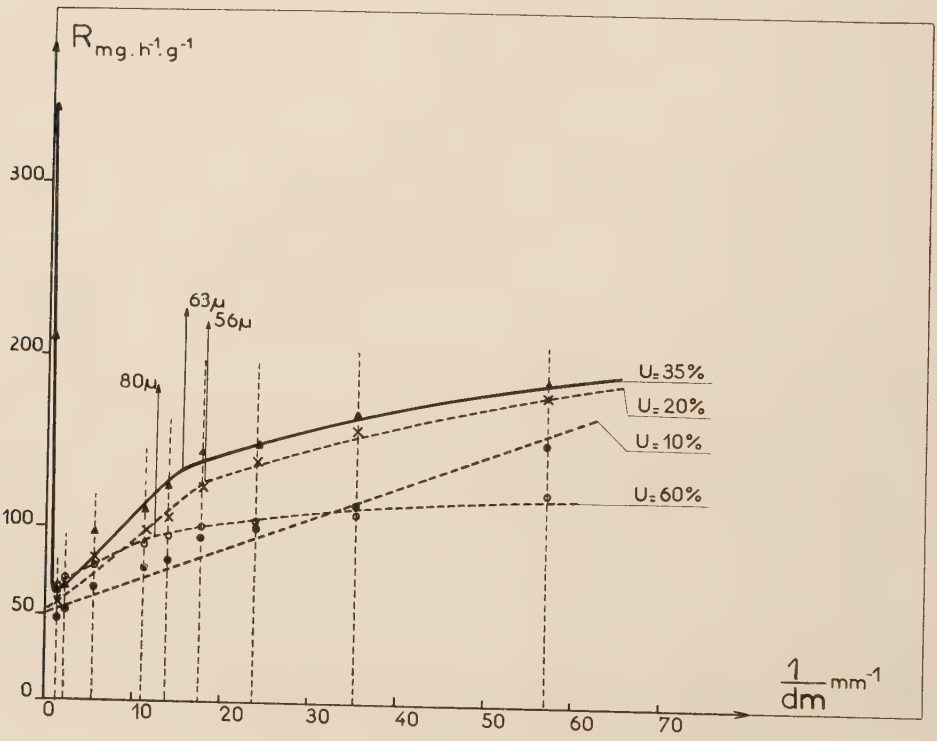

Figure 2-2

Cette courbe est caractérisée par un minimum pour environ dm = 0,7 mm et par des variations en fonction du diamètre des grains qui sont loin d'être négligeables : en effet, pour la partie gauche, les valeurs de R vont de 340 à 60 mg.h.$^{-1}$g.$^{-1}$ et pour la partie droite (grains fins), elles augmentent de 60 à 180.

Une analyse plus poussée conduit à diviser la courbe précédente en trois domaines :

1. Domaine des « gros grains » (dont les diamètres sont supérieurs à 0,7 mm) :

Dans ce domaine, la réactivité croît lorsque le diamètre des grains augmente, ce qui écarte à la fois la possibilité d'un régime chimique ou même de diffusion interne ; on a cherché à expliquer ce phénomène anormal par une hétérogénéité de température au sein du grain.

En effet, le contrôle de température s'opère à l'aide d'un thermocouple placé au voisinage du grain et on suppose généralement que la température à l'intérieur du grain est la même qu'au voisinage ; pour savoir si cette hypothèse demeure valable pour les « gros grains », nous avons réalisé l'expérience suivante : prenant un bloc de coke de Reden de 3 cm de diamètre moyen et de masse 10,5 g, on creuse un puits de 0,5 mm de diamètre et de 15 mm de profondeur permettant d'y plonger un couple Ni-Cr type Thermocoax Sodern de 0,33 mm de diamètre ; on place également au contact de la surface un deuxième thermocoax dont la soudure chaude n'est pas enfoncée de plus de 1 mm dans le coke.

Enfin un troisième thermocoax se trouve au voisinage du bloc dans le courant gazeux à la place habituelle.

Le bloc est alors disposé dans un four à 320°C pendant quelques heures et soumis à un courant d'oxygène pour l'amener à un degré d'usure d'environ 30 % qui correspond à une réactivité voisine du maximum de réactivité.

Si ensuite on s'élève au-dessus de cette température, on note des écarts croissants entre les trois valeurs données par les thermocouples, principalement entre le centre du bloc et sa surface.

Cette expérience révèle donc, comme dans l'étude de l'auto-inflammation d'une masse de grains de coke [5], une mauvaise évacuation des calories dégagées par la réaction.

Les écarts de température mesurés entre le centre et l'extérieur du grain sont de l'ordre de 30°C à 380°C, température au-delà de laquelle la réaction n'est plus contrôlable.

Un essai semblable portant sur un bloc plus petit : 10 mm de diamètre et pesant 0,481 g permet de déceler à 450°C (dans le courant gazeux) une température de 472°C au centre et de 452°C à la surface du grain.

Si on admet une énergie d'activation de 30 Kcal./mole, la vitesse de réaction du centre serait donc 1,8 fois plus grande que celle de la périphérie. En tenant compte du fait que tous les points ne sont pas à une température aussi élevée que celle du centre, on peut estimer que l'hétérogénéité de température ainsi mesurée multiplie la réactivité par un facteur de 1,5.

On est loin cependant des variations observées sur la *figure 2-2* où la réactivité d'un bloc de 9,375 mm de diamètre est presque 6 fois plus grande que celle de grains de diamètre moyen 0,7 mm, ce qui devrait correspondre à une élévation de température moyenne pour le bloc de 70°C.

L'écart entre cette valeur et celle mesurée par la méthode précédente : 22°C, peut s'expliquer par le fait qu'en creusant un puits jusqu'au cœur du bloc, on a favorisé les échanges thermiques entre le centre et la surface.

Ces mesures ne sont donc pas correctes, car elles changent les conditions de la combustion, mais elles ont permis cependant de fournir une explication satisfaisante de l'anomalie présentée par la courbe R en fonction de 1/dm dans le domaine des « gros grains », en montrant que les déterminations de R ne sont pas valables dans ce cas, tout au moins à la température de 450°C.

2. Domaine des « grains moyens » :

Considérons les grains qui ont un diamètre moyen compris entre 0,7 mm et 62,5 microns. Dans ce domaine, la réactivité croît lorsque le diamètre des grains diminue et la courbe représentative tend à devenir une droite passant par l'origine.

Il semble donc que pour cette catégorie de grains, la combustion tende à avoir lieu dans une couche superficielle à la surface des grains.

Cela n'est pas en contradiction avec le fait expérimental maintes fois observé : quel que soit le degré d'avancement de la réaction — même 100 % — les grains gardent toujours la même forme, mais en étant évidemment plus friables ; car, comme on l'a montré [5], les matières minérales contenues dans le coke forment une ossature qui subsiste même quand il n'y a plus de carbone et conservent à peu près intacte la forme du grain.

3. Domaine des « grains fins » :

Dans ce domaine où les grains ont un diamètre moyen inférieur à 62,5 microns, la réactivité croît encore quand le diamètre des grains diminue, mais les accroissements sont de plus en plus faibles pour les tranches granulométriques successives et la courbe représentative tend à se rapprocher d'une droite horizontale.

Donc, pour cette catégorie de grains, le régime de la combustion tend très nettement vers le régime chimique.

INFLUENCE DU DEGRE D'USURE PROFONDEUR DE PENETRATION

Après l'examen détaillé de la courbe R fonction de 1/dm pour U = 35 %, il est intéressant de considérer sur la *figure 2-2* les courbes correspondant à d'autres degrés d'usure.

En éliminant le domaine 1 pour lequel les mesures de réactivité n'ont pas de sens, on constate que la séparation entre les domaines 2 et 3 ne se manifeste qu'à partir d'un certain degré d'usure : pour

U = 10 %, en effet, la réaction a lieu en régime de diffusion interne partielle avec les grains de diamètre moyen inférieur à 0,7 mm ; puis à 20 %, la diffusion interne se manifeste nettement seulement pour les grains « moyens », alors qu'on se rapproche du régime chimique pour les grains « fins ».

Cette différence s'accentue à 35 %, en même temps que la limite de séparation entre les deux domaines se déplace vers la gauche.

Enfin, pour 60 %, il y a diminution de la vitesse avec une nette atténuation de la diffusion dans les grains « moyens », tandis que l'on est encore plus proche du régime chimique pour les grains « fins ».

Les diamètres correspondant aux séparations entre les domaines 2 et 3 sont respectivement pour 20, 35, 60 % de degré d'usure égaux à : 56, 63 et 80 microns *.

Cette évolution indique au fur et à mesure de l'avancement de la réaction au-dessous de quel diamètre de grains la réaction a lieu dans toute la masse.

Pour les grains de diamètre supérieur à ces limites, la combustion s'opère sur une couche superficielle dont l'épaisseur est approximativement la moitié de ce diamètre limite ; cette épaisseur correspond à la profondeur de pénétration de l'oxygène en régime chimique.

Mais les diamètres limites mesurés sur la courbe, ne sont pas les diamètres réels car, ils correspondent aux dimensions des grains à l'état initial ; or, si la forme des grains ne change pratiquement pas au cours de la combustion [5], à un degré d'usure donné, le diamètre du grain n'est plus le diamètre initial, mais ce diamètre diminué de l'épaisseur de carbone gazéifié.

Lorsqu'il reste 80 % du carbone (U = 20 %), les 20 % disparus correspondent à la gazéification d'une couche superficielle, le diamètre du grain contenant encore du carbone est :

$$d = \sqrt[3]{\frac{80}{100}}\ di$$

en appelant *di* le diamètre initial.

Les diamètres donnés précédemment pour la limite de séparation entre les domaines 2 et 3 à différents degrés d'usure correspondent donc aux diamètres réels : 52 microns à 20 %, 55 à 35 % et 59 à 60 % d'usure.

Il est normal qu'ils aillent en augmentant car, les pores s'élargissant au cours de la combustion, la pénétration des gaz devient plus facile.

Donc, la profondeur de pénétration moyenne en régime chimique de l'oxygène dans le coke de Reden à 450°C est de 27,5 microns.

(*) Ces valeurs sont déterminées sur la *figure 2-2* à partir de l'abscisse du point de changement de concavité de la courbe : la concavité est tournée vers le haut pour les « grains moyens » et vers le bas pour les « grains fins ».

II-22) Cas du coke de Carling à 450°C

Comme avec le coke de Reden on a établi les courbes de variation de la réactivité à 450°C en fonction du degré d'usure pour différentes granulométries, et on en a déduit les variations de R avec 1/dm pour différents degrés d'usure : 0, 10, 20, 40, 60, 70 % (*fig. 2-3*). On note la même forme générale des courbes (minimum), mais sans chevauchement ; et de même la séparation entre les domaines 2 et 3 ne se manifeste pas pour U = 0 % et 10 % où il semble que l'on soit en régime de diffusion interne partielle. Ce n'est que pour 20 % qu'apparaît nettement une séparation correspondant à environ 100 microns entre les grains « fins » et les grains « moyens » (§ II-21).

Pour des degrés d'usure de 40 %, puis 60 % et 70 %, la réactivité continue à croître et la séparation entre les domaines 2 et 3 devient de plus en plus nette.

On remarque également que pour un diamètre moyen supérieur à 1 mm, les mesures de réactivité ne sont plus valables, puisqu'ici aussi il y a augmentation de R quand le diamètre des grains s'accroît, ce qui ne peut s'expliquer que par une hétérogénéité de température au sein du grain.

Enfin, il faut noter que le domaine 3 de combustion en régime chimique est plus étendu que pour le coke de Reden, c'est-à-dire que la profondeur de pénétration de l'oxygène est plus grande.

La valeur du diamètre limite correspondant est à peu près constante quel que soit le degré d'avancement de la réaction : elle est de l'ordre de 104 microns pour 20 % de degré d'usure et de 125 pour 70 % ; et en tenant compte de la remarque faite précédemment sur le diamètre limite du coke de Reden, on peut calculer le diamètre limite réel du coke de Carling : on trouve environ 90 microns.

En résumé, on dira que la profondeur de pénétration en régime chimique de l'oxygène est de 45 microns pour le coke de Carling à 450°C ; au-delà, la concentration en oxygène diminue rapidement dans les pores.

II-23) Cas du coke d'Anzin à 450°C

Quelques essais montrent que l'on retrouve pour ce coke, qui est l'un des moins réactifs des cokes métallurgiques l'essentiel des résultats obtenus à la même température avec les cokes de Reden et de Carling.

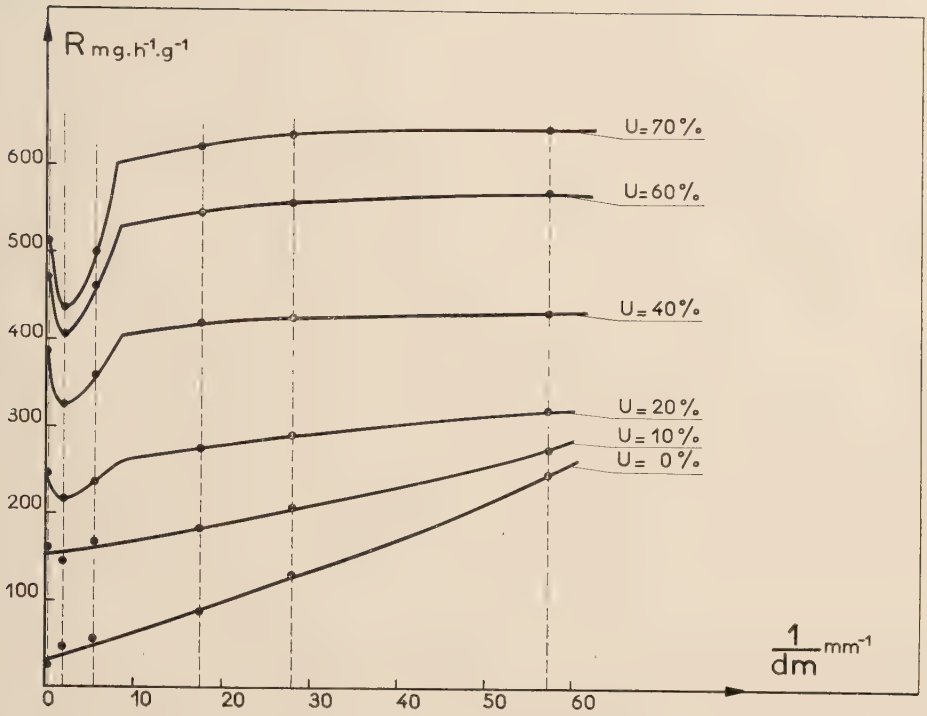

Figure 2-3

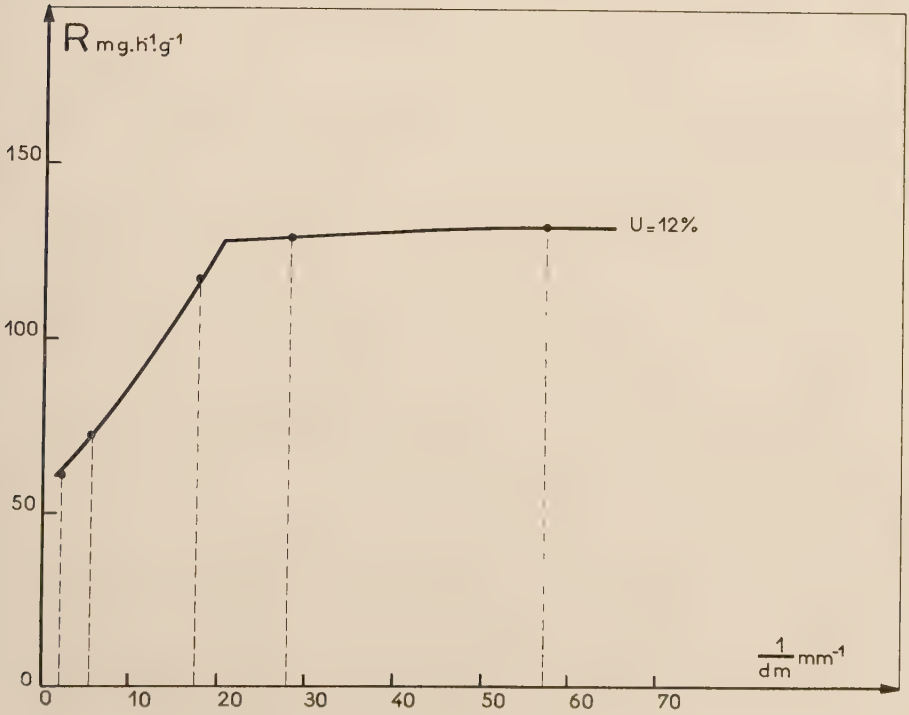

Figure 2-4

Ainsi, la *figure 2-4* représente la courbe de variations de R en fonction de 1/dm pour un degré d'usure de 12 % (on n'a pas utilisé de grains de diamètre supérieur à 1 mm).

L'observation de cette courbe montre clairement que malgré le faible degré d'avancement de la réaction, la séparation entre les domaines 2 et 3 est très nette, ce qui indique que, selon que les grains ont plus ou moins de 45 microns (correction de degré d'usure faite) de diamètre, ils brûlent en régime de diffusion ou en régime chimique.

La profondeur de pénétration est donc, dans ce cas, de l'ordre de 20 microns.

On peut ainsi noter que les valeurs des profondeurs de pénétration de l'oxygène en régime chimique pour les trois cokes de Carling, Reden et Anzin les classent dans le même ordre que les valeurs de leurs réactivités (*fig. 12*).

II-24) Vitesses spécifiques en fonction de 1/dm à 450°C

Comme on l'a vu en conclusion du paragraphe II-1, l'étude de l'influence de la granulométrie sur la réactivité doit être complétée en comparant les valeurs de la vitesse spécifique.

Cette grandeur varie avec le degré d'usure, beaucoup moins certes que la réactivité, mais cependant dans des proportions non négligeables (voir *Chap. I, fig. 14*, les variations de R/S à 500°C pour trois cokes métallurgiques).

Il en résulte que les changements de R/S en fonction de la granulométrie doivent être étudiés pour un coke donné à degré d'usure constant.

Ainsi, les *Tableaux II-2, 3* et *4* indiquent pour les cokes de Reden *, Carling et Anzin, les valeurs de R, S et R/S correspondant à différentes tranches granulométriques à 450°C et pour des degrés d'usure respectifs de 35 %, 70 % et 12 %.

Les valeurs de R/S, indiquées dans les colonnes de droite des *Tableaux II-2, 3* et *4*, sont portées sur la *figure 2-5* en fonction de 1/dm.

Pour les cokes de Carling et d'Anzin, on trouve des formes de courbe semblables à celles qui expriment les variations de R en fonc-

---

(*) Pour ce coke, il a été nécessaire de préparer de nouveaux échantillons jusqu'à un degré d'usure de 35 % dans les mêmes conditions expérimentales, car ceux usés précédemment correspondaient à des valeurs de U trop élevées (*fig. 2-1*).

tion de 1/dm ; mais dans le cas du coke de Reden, la manifestation du régime chimique par un palier pour dm < 50 microns est plus nette que sur la *figure 2-2*.

L'étude des variations, à degré d'usure constant, de la vitesse spécifique en fonction de l'inverse du diamètre moyen des grains apporte donc une confirmation aux résultats de l'étude du régime de la combustion (§ II-21, II-22, II-23).

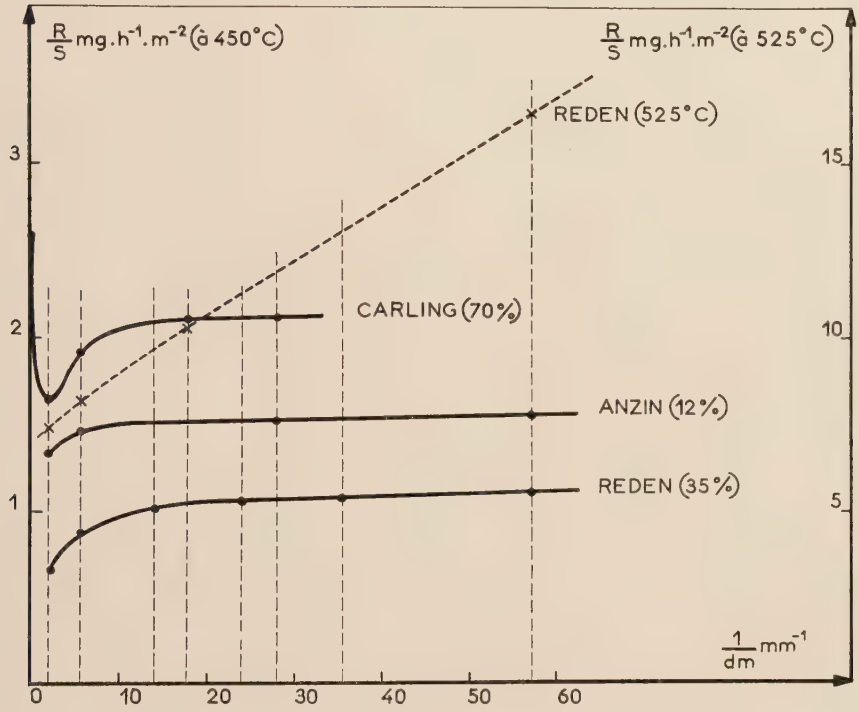

Figure 2-5

TABLEAU II-2 — Reden

U	Granulométrie	R mg h^{-1} g^{-1}	S m^2 g^{-1}	R/S mg h^{-1} m^{-2}
35 %	0,4 - 0,5 mm	66	98	0,67
	160 - 200 micr.	96	108	0,89
	63 - 80 »	124	121	1,02
	31,5 - 50 »	148	139	1,06
	25 - 31,5 »	164	155	1,06
	10 - 25 »	185	165	1,12

Tableau II-3 — Carling

U	Granulométrie	R mg h^{-1} g^{-1}	S m^2 g^{-1}	R/S mg h^{-1} m^{-2}
70 %	2 - 2,5 mm	510	196	2,60
	0,4 - 0,5 mm	432	266	1,62
	160 - 200 micr.	500	262	1,91
	50 - 63 »	620	296	2,10
	31,5 - 40 »	636	300	2,12

Tableau II-4 — Anzin

U	Granulométrie	R mg h^{-1} g^{-1}	S m^2 g^{-1}	R/S mg h^{-1} m^{-2}
12 %	0,4 - 0,5 mm	61	45,5	1,34
	160 - 200 micr.	75	51	1,47
	31,5 - 40 »	130	85	1,52
	10 - 25 »	133	96	1,55

II-25) Influence de la température

En utilisant les mêmes tranches granulométriques que dans l'étude à 450°C, on a examiné pour d'autres températures les variations de la réactivité en fonction de la taille des grains sur le coke de Reden.

REACTIVITE DU COKE DE REDEN A 525°C

Pour éliminer les risques d'autoinflammation, la masse de l'échantillon était de 200 mg au lieu de 500 mg.

Les variations de R en fonction de 1/dm se traduisent par des courbes de formes analogues à celles de la *figure 2-1,* et si on porte les valeurs de la réactivité en fonction de l'inverse du diamètre moyen des grains pour un degré d'usure de 30 %, on obtient une courbe (*fig. 2-6*) présentant la même forme que la courbe correspondant à 35 % de la *figure 2-2.* Seuls les écarts entre les valeurs de R dans les domaines 1, 2 et 3 (§ II-21) sont plus accentués, ce qui explique une pente plus grande de la courbe dans le domaine 3, et indique que le régime de la combustion est plus éloigné du régime chimique qu'à 450°C.

C'est ce que confirme l'étude des variations de R/S en fonction de l'inverse du diamètre moyen des grains, aussi bien par les valeurs indiquées dans le *Tableau II-5* que par la forme de la courbe tracée en pointillés sur la *figure 2-5*.

TABLEAU II-5

Granulométrie	R mg h^{-1} g^{-1}	S m^2 g^{-1}	R/S mg h^{-1} m^{-2}
160 - 0,5 mm	310	42	7,4
160 - 200 micr.	420	51	8,2
50 - 63 »	1.305	126	10,3
10 - 25 »	1.900	116	16,4

REACTIVITE DU COKE DE REDEN A 600°C

En se plaçant dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, mais en opérant avec une masse de 100 mg, on constate que les variations de la réactivité en fonction de 1/dm,

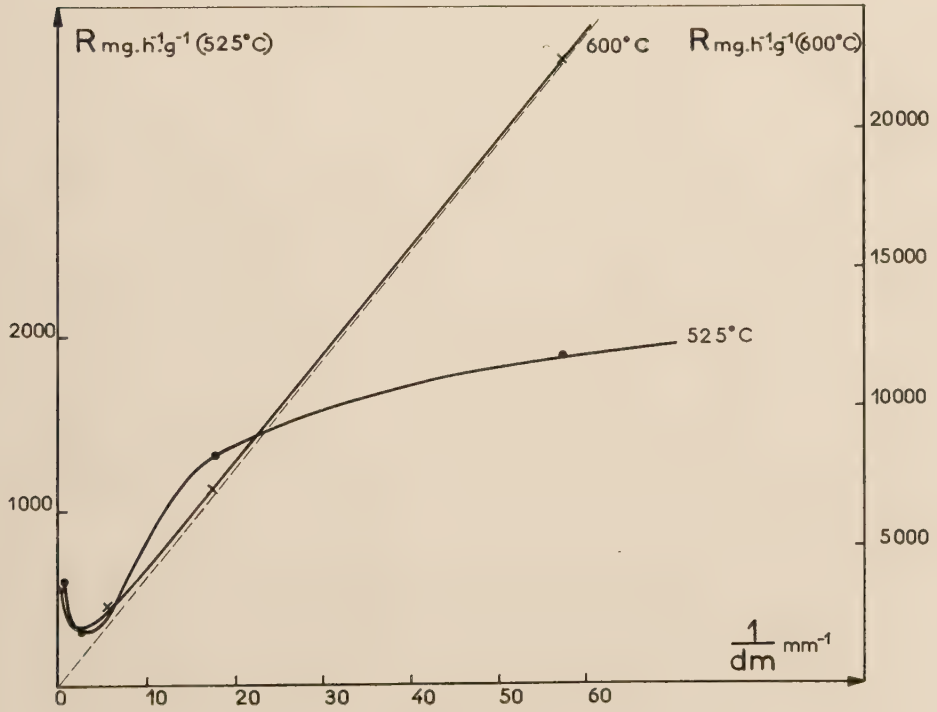

Figure 2-6

représentées sur la *figure 2-6*, n'ont pas le même aspect qu'à 525°C. La séparation entre les domaines 2 et 3 a disparu et l'amplitude des variations est plus forte : si l'on passe d'un diamètre de 450 microns à un diamètre de 17,5 microns, la réactivité est multipliée par 12, facteur 2 fois plus élevé qu'à 525°C et 4 fois plus qu'à 450°C.

Quelle que soit la taille des grains, la combustion a lieu en régime de diffusion interne : la courbe représentative tend à se confondre avec une droite issue de l'origine.

DOMAINE DE TRANSITION ENTRE LES REGIMES CHIMIQUE ET DE DIFFUSION INTERNE

A 450°C, la réaction a lieu en régime chimique pour les grains de diamètre inférieur à 55 microns et la diffusion apparaît pour les grains de diamètre supérieur.

Pour 525°C et 600°C, quelle que soit la finesse des particules, on n'observe pas de régime chimique.

Il est donc possible de définir, en fonction de la granulométrie, une température pour laquelle commence la diffusion dans les pores : d'après les essais précédents sur le coke de Reden, on peut dire que cette température se situe aux environs de 450°C pour les grains de diamètre voisin de 55 microns, au-dessus de 450°C pour les grains de diamètre inférieur à 55 microns et au-dessous pour les grains de diamètre supérieur.

De même, elle est de 450°C pour les grains de coke de Carling de diamètre moyen 90 microns et de 450°C également pour les grains de coke d'Anzin de diamètre moyen 45 microns.

Au-dessus de cette température, la concentration C en oxygène dans les pores devient progressivement plus faible qu'à la surface des grains où elle a la valeur C_o sans que C ne s'annule cependant pour une certaine profondeur, ce qui rendrait une partie de la surface interne non utilisée par la réaction.

Ce dernier état correspond, en effet, au régime de diffusion interne, pour lequel pratiquement on peut considérer que la réaction n'a lieu qu'à la surface géométrique du grain sur une faible profondeur.

Il existe donc, entre le régime chimique et le régime de diffusion interne, un régime intermédiaire qui correspond à une zone de températures que l'on peut appeler *domaine de transition*.

L'étendue de ce domaine est difficile à préciser d'après les expériences précédentes effectuées à trois températures seulement, cependant on peut admettre qu'elle représente de l'ordre d'une centaine de degrés suivant l'usure et le diamètre des grains.

II-26) Etude du graphite G.F.E.C. n° 1

Pour compléter cette étude, on a réalisé quelques essais sur le graphite G.F.E.C. n° 1.

Sa réactivité ne commence à être facilement mesurable qu'aux environs de 600°C ; c'est donc pour cette température que la *figure 2-7* représente les variations de R en fonction de U avec les tranches granulométriques suivantes : 25-31,5 microns, 50-63 microns, 0,16-0,2 mm, 0,5-1 mm et un bloc de 3 mm de diamètre moyen.

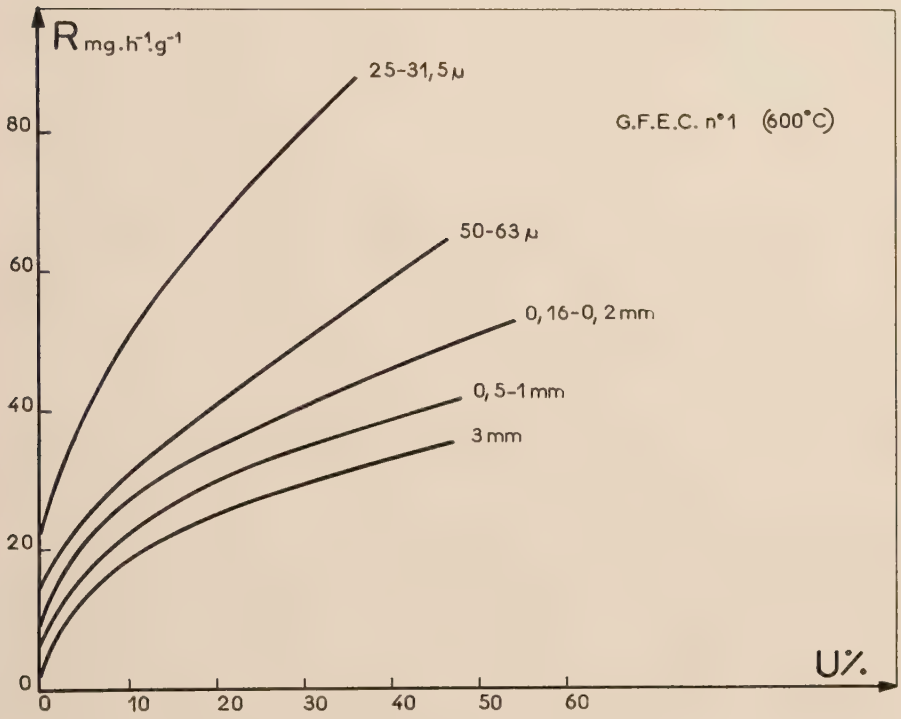

Figure 2-7

Les résultats diffèrent de ceux trouvés avec les cokes métallurgiques sur deux points :

1° Le domaine des « gros grains » (§ II-21) ne se manifeste pas à cette température, ce qui indique que l'élimination des calories dégagées par la réaction est meilleure ; en fait, ce phénomène existe très nettement à 700°C.

2° Les courbes sont sensiblement homothétiques les unes des autres, révélant une variation régulière de R en fonction du diamètre moyen des grains, comme on pourrait le vérifier en traçant, à U donnée, la courbe R en fonction de 1/dm : on obtiendrait une courbe de pente assez prononcée tournant sa concavité vers le haut.

Mais le broyage accroît la surface B.E.T. de ce graphite pour les grains fins (*Tableau II-1*). Si on calcule R/S, on constate que cette grandeur n'augmente que faiblement en fonction de 1/dm, donc à 600°C la combustion s'opère pratiquement en régime chimique.

Par contre, quelques essais à 700°C révèlent une variation rapide de R/S en fonction de 1/dm ; par conséquent, dans ce cas, la combustion s'opère pratiquement en régime de diffusion interne.

On peut en conclure que 600°C et 700°C sont deux températures se situant aux extrémités du domaine de transition (§ II-25).

II-3 — ESSAIS D'INTERPRETATION DES RESULTATS

En rapportant les valeurs de la réactivité à l'unité de surface B.E.T., on a pu donner une interprétation plus précise des variations de la réactivité avec la taille des grains ; c'est donc essentiellement la texture du carbone qui est responsable de ces variations (*Chap. I*).

Pour mieux comprendre comment la texture peut modifier les valeurs de la réactivité en fonction de changements de température, de degré d'usure ou de diamètre moyen des particules, on analyse à l'aide de la méthode décrite par R.W. Cranston et F.A. Inkley [6], l'évolution de la répartition des diamètres de pores dans le coke de Reden en fonction de ces facteurs.

Cette méthode, qui découle de la méthode B.J.H. [7], présente l'intérêt pratique de pouvoir s'appliquer à l'isotherme d'adsorption de l'azote à — 196°C.

Rappelons que les résultats d'une telle étude de porosité différentielle ne sont pas rigoureux : on admet en particulier que les pores ont des formes cylindriques, alors qu'ils peuvent par exemple avoir la forme d'une « bouteille », le diamètre évalué correspondant dans ce cas à celui du goulot ; de plus, les hypothèses de calcul sont discutables, ce qui explique l'existence d'un grand nombre de méthodes analogues.

Cependant, on peut admettre que cette détermination permet de comparer des textures poreuses, tout au moins qualitativement dans le domaine des pores de diamètres inférieurs à 200 Å.

Sur la *figure 2-8* sont tracées les courbes cumulatives où les ordonnées représentent l'aire totale des pores dont le diamètre est supérieur à l'abscisse correspondante : la série A indique les valeurs des surfaces du coke de Reden développées à 450°C pour des grains de diamètre : 0,4-0,5 mm, 160-200 microns, 31,5-50 et 10-25 microns (les valeurs de U étant respectivement de 32, 25, 43 et 50 %).

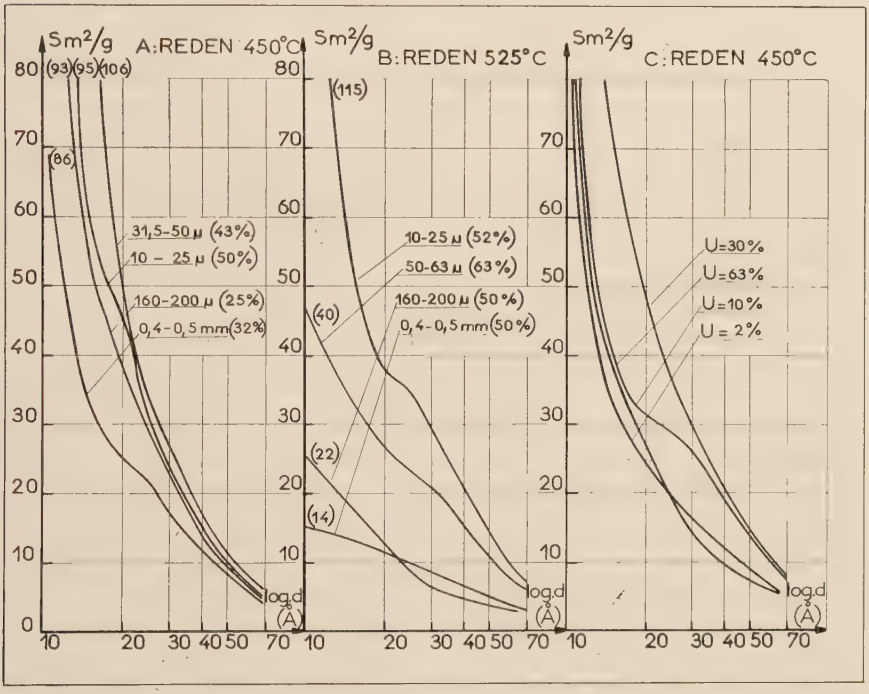

Figure 2-8

La série B correspond aux surfaces à 525°C pour les mêmes diamètres de grains et pour des degrés d'usure égaux à : 50, 50, 63 et 52 %.

La série C est donnée pour montrer le rôle joué par le degré d'usure : elle représente les surfaces de grains de coke de Reden de diamètres compris entre 31,5 et 50 microns pour des degrés d'usure égaux à 2, 10, 30 et 63 %.

Pour interpréter ces courbes, il faut tenir compte non seulement des valeurs de S pour un diamètre donné, mais également de la rapidité de son évolution dans un intervalle de diamètres de pores qui indique l'importance de la participation de ce domaine à la surface totale, donc à la réaction.

Ainsi, la série C montre que la majorité des pores a un diamètre inférieur à 20 Å aux faibles degrés d'usure (2 et 10 %), mais qu'au maximum de son développement (U = 30 %) la surface est constituée par des pores dont le diamètre varie entre 10 et 50 Å.

On peut donc conclure que, d'une part, la porosité fermée se compose essentiellement de pores de diamètres inférieurs à 20 Å, et d'autre part que l'ouverture de cette porosité s'opère dès les faibles degrés d'usure : elle commence à se manifester pour U = 2 % et elle est pratiquement terminée pour U = 10 % ; l'accroissement de surface entre 10 et 30 % est donc principalement dû à un élargissement des pores (§ I-2) qui se traduit par un déplacement des courbes de répartition de diamètres de pores vers la droite.

Pour U = 63 %, on constate que la diminution de surface est surtout provoquée par la disparition d'un grand nombre de pores de diamètre moyen se situant vers 20 Å.

Comme on l'a vu plus haut, il n'est guère possible d'interpréter quantitativement les résultats d'une telle étude ; la principale conclusion que l'on peut tirer de l'examen de la série C est donc que l'avancement de la réaction provoque un déplacement des courbes vers la droite d'environ 10 Å jusqu'à U = 30 %, suivi d'un déplacement vers la gauche ensuite.

La série A montre que mise à part celle correspondant aux grains de diamètre compris entre 0,4 et 0,5 mm, les courbes sont sensiblement voisines (en tenant compte des différences de degré d'usure), ce qui confirme que la pénétration de l'oxygène à la température de 450°C a lieu dans tous les pores quels que soient leurs diamètres, donc que la combustion s'effectue en régime chimique à cette température pour des grains de faible dimension.

Par contre, on note sur les courbes de la série B (525°C) de grandes différences suivant la taille des grains : en particulier, les pores ayant des diamètres inférieurs à 20 Å sont d'autant plus ouverts que celle-ci est plus faible, ce qui confirme que la pénétration de l'oxygène dans les « micropores » est plus ou moins réduite, justifiant ainsi l'hypothèse d'un début de diffusion interne (§ II-25).

Il convient de noter également que les valeurs des surfaces calculées par cette méthode sont en accord approximatif avec celles données par la méthode B.E.T. (entre parenthèses sur la *figure 2-8*).

La microporosité (d < 50 microns) correspond donc à la quasi-totalité de la surface interne des cokes, alors que son volume atteint au maximum 0,1 cm^3/g, c'est-à-dire le cinquième de la porosité totale ; cela confirme donc que les différences de réactivité entre les six cokes métallurgiques se situent au niveau de leur microporosité, bien qu'ils aient des porosités comparables (§ I-3).

De plus, ces valeurs de la surface B.E.T. révèlent que pour une même dimension de grains, la surface développée par la réaction est plus grande à 450°C qu'à 525°C. Ce phénomène a déjà été observé en hydroréactivité par M. Moutach et H. Guérin [8] qui ont montré qu'il est lié à un effet de mémoire des cokes.

REFERENCES

1. Letort (M.) et Magrone (R.). — Publication C.N.R.S., *Colloque International de Nancy* (1949), pp. 118-123.
2. Serpinet (J.). — *Thèse Ing. Doct.*, Nancy (1956).
3. Bastick (M.) et Guérin (H.). — *Bull. Soc. Chim.* (1959), pp. 102-115.
4. Walker (P.L.) et Seeley (S.B.). — *Proceed. of the Third Conf. on Carbon* (1960), p. 481.
5. François (M.), Grillet (Y.), Rebaudières (P.) et Guérin (H.). — *Bull. Soc. Chim.* (1964), p. 371.
6. Cranston (R.W.) et Inkley (F.A.). — *Advances in Catalysis*, N.Y., Acad. Press (1957), vol. 9, pp. 143-154.
7. Barret (E.P.), Joyner (L.G.) et Halenda (P.P.). — *J.A.C.S.* (1951), *73*, p. 373.
8. Moutach (M.) et Guérin (H.). — *Bull. Soc. Chim.* (1959), pp. 102-115.

Chapitre 3

ORDRE CINETIQUE

INTRODUCTION

Dire qu'une réaction admet un ordre n signifie que l'on peut exprimer sa vitesse par une équation de la forme :

$$V = K p^n$$

la pression étant dans le cas présent la pression de l'oxygène réagissant avec le carbone.

Le premier problème à résoudre est donc de savoir si la réaction du carbone avec l'oxygène admet un ordre, ce qui consiste pratiquement à vérifier pourtant sur un diagramme log V en fonction de log P, les points obtenus s'alignent sur une droite de pente n. Mais ensuite, quand on a déterminé ainsi une valeur n, il faut essayer de l'interpréter.

La théorie de THIELE et WHEELER [1] montre en effet que, si n est l'ordre réel de la réaction d'un gaz avec un solide poreux en régime chimique, cet ordre devient :

$$\frac{n+1}{2}$$

en régime de diffusion interne.

Or comme nous l'avons vu au cours de l'étude de l'influence de la granulométrie, le passage du régime chimique au régime de diffusion interne peut être observé au cours de variations de température, de degré d'usure ou de dimensions des grains.

Dans ce chapitre, ayant établi que dans la plupart des cas la réaction d'oxydation du carbone par l'oxygène présentait un ordre, on examine systématiquement les variations de cet ordre en fonction de tous les facteurs qui peuvent le modifier, en particulier la température, le degré d'avancement de la réaction et le diamètre des grains.

Cette étude était nécessaire car, comme le note X. DUVAL [2], on n'a jamais jusqu'ici examiné expérimentalement les variations de l'ordre cinétique en fonction de la température sur un même échantillon et, de ce fait, les quelques valeurs d'ordre données dans la littérature sont difficilement interprétables.

De plus, si certains auteurs sont d'accord pour admettre que l'ordre en régime chimique est 1/2 : X. DUVAL [2], G. HENNIG [3], et plus récemment W.S. HORTON [4] et W. BRADSHAW [5], par contre G. BLYHOLDER et H. EYRING [6] qui trouvent également 0,5,

attribuent cette valeur au régime de diffusion interne, estimant que l'ordre réel en régime chimique est 0.

L'existence même de l'ordre tel que nous l'avons défini plus haut est niée par E.A. Gulbransen et K.F. Andrew [7] qui proposent $V = k \cdot p + cte$, alors que leurs résultats peuvent fort bien, d'après G. Blyholder et H. Eyring, être traduits par une formule de la forme $V = k \cdot p^{1/2}$.

Notons enfin que toutes ces déterminations portent sur des produits très purs, en particulier des graphites purifiés à haute température ; seul H. Amariglio [8] a envisagé la détermination de l'ordre dans le cas de réactions catalysées, mais d'un type un peu particulier, car il travaille sur un graphite très pur qu'il traite par une solution diluée du catalyseur étudié. Il trouve $n = 0{,}57$ à 571°C avec le graphite purifié, et sur le même produit traité par un sel de plomb, montre qu'il existe deux ordres avec changement de valeur pour des pressions voisines de 300 mm de mercure.

Pour pouvoir tirer une conclusion valable sur l'ordre de la réaction d'oxydation du carbone par l'oxygène, nous avons donc été amenés à étudier à la fois des produits purifiés : G.F.E.C. (graphite n° 1 et pyrocarbone) et en même temps des produits dont la réaction est catalysée par la présence de nombreuses impuretés comme les cokes métallurgiques, et à un degré moindre les cokes de saccharose.

Il est nécessaire d'examiner en détail les méthodes de détermination de l'ordre.

En effet, il existe pratiquement deux méthodes : la première consiste à employer de l'oxygène pur et à le faire réagir sous différentes pressions, la seconde utilise des mélanges d'oxygène et d'un gaz neutre comme l'azote en proportions variables, ce qui permet de jouer sur la pression partielle de l'oxygène.

La première a été employée en particulier par L. Bonnetain [9] et G. Blyholder et H. Eyring dans le domaine des faibles pressions : 10^{-2}-10^{-1} mm de mercure ; elle conduit à des résultats très imprécis car, comme le note L. Bonnetain, la pression d'oxygène régnant au voisinage de l'échantillon est très difficile à connaître par suite de phénomènes d'effusion thermique. Cette méthode a également été utilisée par F.M. Lang et P. Magnier [10] dans le domaine des fortes pressions (jusqu'à 18 bars) : les valeurs de n que l'on peut calculer à partir des déterminations de vitesse par cette méthode sont variables avec le domaine de pression dans lequel on se trouve et dans certains cas peuvent être négatives, ce qui n'a pas de sens.

La seconde méthode, récemment employée par H. AMARIGLIO ainsi que par W.S. HORTON, nous a donc semblé préférable ; elle permet de mieux connaître la pression de l'oxygène et de la faire varier plus facilement.

Elle se justifie d'autant mieux que, dans tous les cas étudiés ici, on se trouve en régime de KNUDSEN, c'est-à-dire que le libre parcours moyen des molécules est nettement supérieur au diamètre des pores (pressions inférieures à la pression atmosphérique et rayon moyen des pores inférieur à 1.000 Å et souvent de l'ordre de 50 Å).

Or dans ce cas, l'écoulement ou la diffusion des molécules d'oxygène dans les pores est indépendant de la présence ou de l'absence d'autres types de molécules : il ne dépend que du gradient de pression partielle de l'oxygène dans les pores.

De même, ainsi que le montre A. WHEELER [1], la vitesse de réaction n'est pas affectée par les changements de volume dus à la réaction, comme c'est le cas lorsque le carbone se gazéifie sous forme de CO.

La validité de cette méthode est encore confirmée par une expérience très simple : si l'on remplace l'azote par de l'hélium ou de l'argon, gaz neutres de masses molaires très différentes, on obtient exactement les mêmes résultats.

III-1 — METHODE DE DETERMINATION DE L'ORDRE

Cette méthode utilise les variations des vitesses de réactions de carbones, déterminées par la méthode gazométrique déjà décrite (*Chap. I*) en opérant avec des mélanges d'oxygène et d'azote en proportions variables réalisés par des pompes doseuses volumétriques WÖSTHOFF.

III-1 1) Réalisation des mélanges O_2-N_2

Les pompes doseuses volumétriques WÖSTHOFF se composent de deux ensembles volumétriques à piston à simple effet, entraînés par un moteur synchrone commun à démarrage automatique, avec interposition d'une combinaison de pignons interchangeables.

Par l'emploi d'une pompe ou de deux en série, on peut obtenir des mélanges dont la teneur en oxygène varie entre 0,1 % et 100 %, ce qui correspond à avoir des pressions partielles d'oxygène comprises entre 0,76 et 760 mmHg.

III-1 2) Variations de la réactivité en fonction de la pression partielle d'oxygène

Comme on l'a vu au premier chapitre, il est essentiel de suivre l'évolution de la réactivité en fonction du degré d'avancement de la réaction. Cependant, il existe deux méthodes pour étudier l'influence de la pression d'oxygène : on peut soit tracer des courbes R en fonction de U pour différentes pressions d'oxygène, soit faire varier par paliers la réactivité à degré d'usure constant en provoquant des brusques changements de pression partielle d'oxygène, ce qui est très facile à réaliser avec le dispositif expérimental dont nous disposons.

Ces deux procédés sont comparés sur la *figure 3-1* :

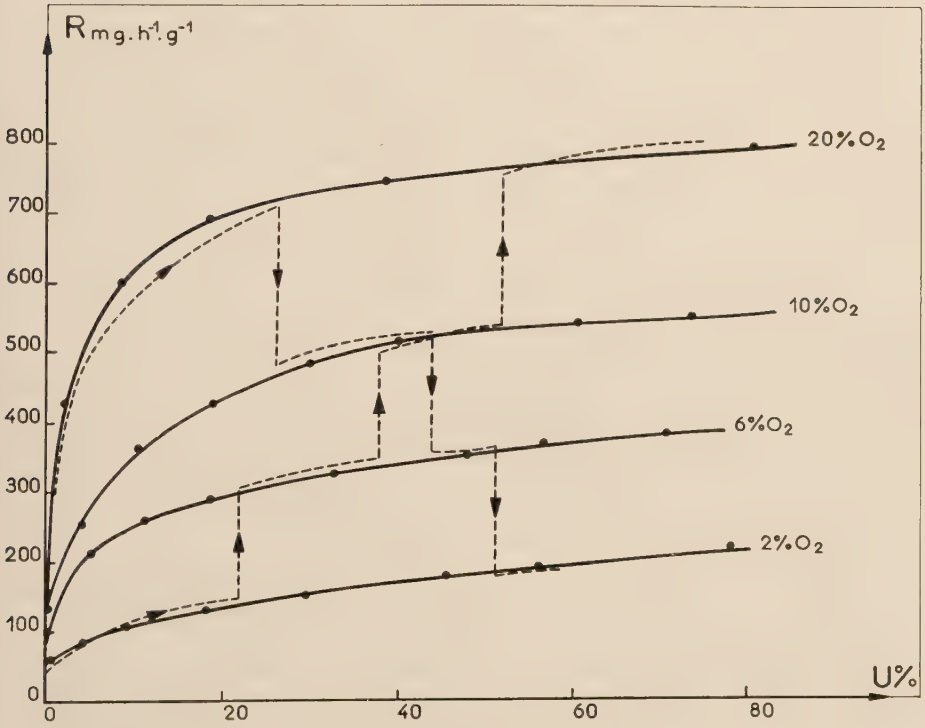

Figure 3-1

— *En traits pleins* sont tracées les courbes R en fonction de U pour le coke de Reden (0,4-1 mm, 600°C) soumis à des pressions partielles d'oxygène (exprimées en pourcentage de mélange O_2-N_2, l'expérience étant réalisée à la pression atmos-

phérique) correspondant à 20 %, 10 %, 6 % et 2 % : on voit que les variations de réactivité avec Po_2 sont importantes et qu'à partir de 20 % de degré d'usure les courbes sont quasi parallèles, ce qui indique une diminution de l'influence de la pression d'oxygène — on retrouvera ce résultat dans l'étude de l'influence de U.

— *En traits pointillés* sont tracées deux courbes R en fonction de U, l'une avec des changements par pressions croissantes et l'autre par pressions décroissantes.

On constate que :

1° Lorsqu'on passe d'une pression p_1 à une pression p_2 supérieure ou inférieure, la réactivité prend immédiatement la valeur qui correspond à la nouvelle pression.

2° On obtient par pressions croissantes et par pressions décroissantes les mêmes valeurs que celles déterminées à pression constante (à 5 % près).

On en conclut, comme le fait remarquer H. Amariglio [8], qu'en régime catalytique il n'existe pas de période de transition nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire, compte tenu des deux à trois minutes nécessaires pour que la pression partielle change dans tout l'appareil (constante de temps). Par contre, dans le cas de produits purifiés comme le G.F.E.C. n° 1, nous avons noté, en accord avec cet auteur, une période de transition de 15 à 20 mm pendant laquelle s'établissait un nouvel état d'équilibre des oxydes de surface.

De ces constatations découle la méthode expérimentale la plus simple pour étudier l'influence de la pression d'oxygène sur la réactivité du carbone : au cours d'un essai de réactivité à un moment déterminé, c'est-à-dire pour un degré d'usure donné, on change la pression partielle d'oxygène en modifiant la combinaison des pignons des pompes Wösthoff ; après avoir atteint un nouvel état stationnaire, on l'observe pendant au moins cinq minutes avant d'opérer un autre changement. Donc pratiquement, en tenant compte du temps nécessaire à l'établissement du nouvel état stationnaire, on peut opérer des changements de pression toutes les vingt-cinq minutes en régime non catalytique et toutes les dix minutes en régime catalytique.

Ces changements de pression, s'ils n'excèdent pas le nombre de 5, peuvent être réalisés en général sans que le degré d'usure varie de plus de 5 %, donc tous les calculs pourront être faits avec la vitesse instantanée V, proportionnelle à la somme des pourcentages de CO et CO_2 recueillis (à débit constant) sans qu'il soit nécessaire de calculer la réactivité. De plus, comme les valeurs de V sont portées sur une échelle logarithmique, il suffit de les connaître à une constante près sans préciser l'unité choisie, donc on les représentera par $\log (kV)$.

III-1 3) Calcul de n - validité - précision

Comme nous l'avons rappelé, pour savoir si une réaction possède un ordre, il suffit de porter sur un diagramme log (V) en fonction de log (p) et de noter si les points expérimentaux s'alignent sur une droite de pente n.

Ici, nous porterons log (kV) en fonction de log (% O_2), puisqu'il suffit de définir V et p à une constante près : le pourcentage d'oxygène (% O_2) est bien proportionnel à p, car la pression totale des mélanges O_2 - N_2 est toujours égale à la pression atmosphérique qu'il suffit de considérer comme constante au cours d'une détermination.

Sur la *figure 3-2* se trouvent portées les variations de la vitesse de réaction à 732°C de 120 mg de coke de saccharose traité à 2.500°C, variations dues à des changements de pression d'oxygène en cours de réaction sans que le degré d'usure varie de plus de 5 %.

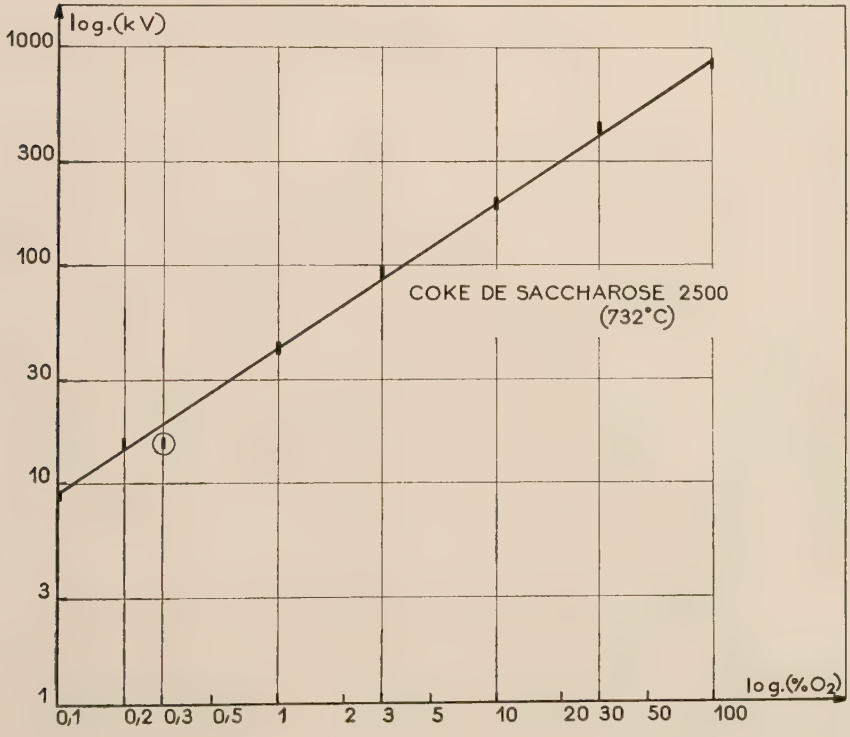

Figure 3-2

Les points expérimentaux sont représentés sur un papier loglog à trois modules et l'on peut constater *qu'ils s'alignent parfaitement sur une droite unique*, de pente $n = 0{,}664$, bien que les variations de pression soient considérables : elles sont multipliées par 1.000 d'une extrémité à l'autre de l'échelle (les valeurs correspondantes de V sont dans un rapport de 100).

Dans tous les cas, à l'exception de deux qui seront examinés à propos de l'influence de U, nous avons toujours obtenu un alignement parfait des points expérimentaux pour des pressions d'oxygène variant entre 0,76 mm de Hg et 760 mm de Hg.

Il existe donc un ordre cinétique et cet ordre ne dépend pas du domaine de pression dans lequel on opère.

Ce résultat très important confirme donc bien qu'en conservant une pression totale constante et égale à la pression atmosphérique, et en modifiant seulement la pression partielle de l'oxygène, on reste en régime de KNUDSEN avec un coefficient de diffusion de l'oxygène constant. Le seul paramètre qui pourrait modifier dans ce cas le coefficient de diffusion est le diamètre des pores ; or, il demeure pratiquement constant si le degré d'usure ne varie pas de plus de 5 %.

La précision des déterminations de n dépend de la précision avec laquelle on connaît % O_2 et V.

La pression partielle de l'oxygène, proportionnelle au pourcentage en O_2 dans le mélange O_2 - N_2 réalisé à l'aide des pompes doseuses volumétriques, est connue avec une précision de 0,2 %.

Nous admettrons donc que cette erreur est négligeable vis-à-vis de l'erreur commise sur la détermination de V qui est connu avec une précision d'au moins 5 %.

Pratiquement, en travaillant dans un intervalle de pressions variant dans un rapport de 10, et en déterminant quatre points pour être certain d'en avoir trois alignés, on constate que l'ordre est connu à 3 % près. Ce n'est qu'exceptionnellement, comme dans le cas précédent (*fig. 3-2*), que l'on peut utiliser deux ou trois modules du papier log-log ; dans ce cas, la précision peut atteindre 1 %.

III-1 4) Influences diverses - Surfaces B.E.T.

La valeur de l'ordre n'est pas influencée par le domaine de pression dans lequel on opère ; elle ne devrait pas l'être davantage par les facteurs sans influence sur la réactivité ; c'est effectivement ce que nous avons vérifié : ni la masse, ni le débit ne jouent de rôle dans les déterminations d'ordre.

L'effet catalytique des fils de platine qui modifie la valeur de la réactivité n'influence pas non plus la détermination de *n*.

Il reste un facteur à considérer : *le dégazage*.

Sur 400 mg de coke de Reden à 600°C, nous avons réalisé l'expérience suivante : à 6 % de degré d'usure, puis à 54 % nous avons fait varier la teneur en oxygène de 20 % à 1 % une fois sans dégazage, une deuxième fois en dégazant sous vide à 950°C avant d'effectuer le changement de pression ; dans ces quatre cas, le régime stationnaire s'est établi instantanément et les valeurs de l'ordre trouvées ont été respectivement : 0,770 et 0,745 pour U = 6 %, 0,615 et 0,671 pour U = 54 %, c'est-à-dire que pour les deux degrés d'usure, ces valeurs sont dans la limite d'erreur de 10 % admise pour une détermination d'ordre par deux points.

Le dégazage ne joue donc aucun rôle, de même que dans le cas d'un graphite purifié pour lequel il faut simplement attendre 20 à 30 mn, selon la température, avant que s'établisse l'état stationnaire (puisque le dégazage a éliminé de la surface du graphite la plus grande partie de ses oxydes de surface).

Enfin, il était intéressant de savoir si un changement de pression d'oxygène modifiait la surface B.E.T. de l'échantillon. A 530°C, nous avons usé quatre échantillons de coke de Reden jusqu'à environ U = 30 % sous des pressions égales à 76, 152, 304 et 760 mm de Hg, puis nous avons mesuré les surfaces B.E.T. de ces échantillons par adsorption d'azote sous — 196°C et nous avons trouvé : 18,2, 18,5, 16,1 et 17,3 m^2/g, donc, compte tenu de l'imprécision sur la valeur de U et de la rapide variation de S aux environs de cette valeur, on peut dire qu'un changement de pression ne modifie pas la surface B.E.T., contrairement à ce qui se produit, comme on le sait (*Chap. II*, § II-3), pour un changement de température.

En résumé (sauf pour deux cas très particuliers que nous verrons par la suite), quelle que soit la nature du carbone, qu'il ait peu ou beaucoup de matières minérales, qu'il soit graphité ou non, la réaction C + O_2 aux températures inférieures à 1.000°C admet un ordre dans tout le domaine de pressions inférieures à la pression atmosphérique.

III-2 — INFLUENCE DU DEGRE D'USURE

L'étude de l'influence de U sur la valeur de *n* est facile à réaliser grâce à la méthode décrite précédemment : par exemple, avec du Reden (0,4-1 mm) à 450°C, on peut mesurer *n* pour différents degrés

d'usure, en rétablissant la pression initiale d'oxygène entre chaque détermination. Les valeurs trouvées sont portées sur la courbe de la *figure 3-3* en fonction de U.

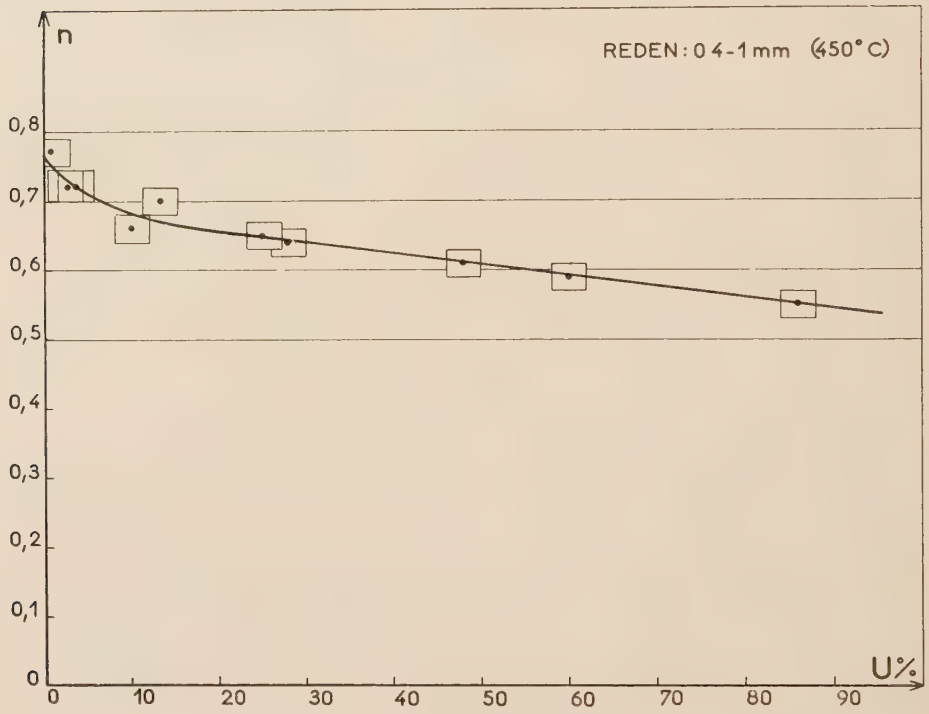

Figure 3-3

Chaque point est entouré d'un rectangle représentant en hauteur l'incertitude absolue sur la détermination de n qui correspond à une précision de 3 % comme nous l'avons déjà vu, et en largeur l'incertitude absolue sur la détermination de U qui est dans les meilleures conditions de l'ordre de 2 % pour toutes les valeurs de U. On constate que les points expérimentaux se placent sur une courbe qui a, pour $U > 20\ \%$, la forme d'une droite de pente légèrement négative ; cette courbe traverse tous les rectangles d'erreur, ce qui confirme la validité de la marge d'erreur attribuée à n et montre que l'ordre — évidemment apparent puisqu'il varie — est une grandeur mesurable avec une bonne précision ($< 5\ \%$) dont on peut étudier l'évolution en fonction de divers paramètres.

Pour le coke de Reden (0,4-1 mn), les valeurs de n passent donc de 0,76 à 0,53 quand U varie entre 0 et 100 %.

Si l'on réalise la même étude avec le graphite G.F.E.C. n° 1 et le coke de saccharose 2.500, on constate également une diminution de *n* quand U augmente (*fig. 3-4*).

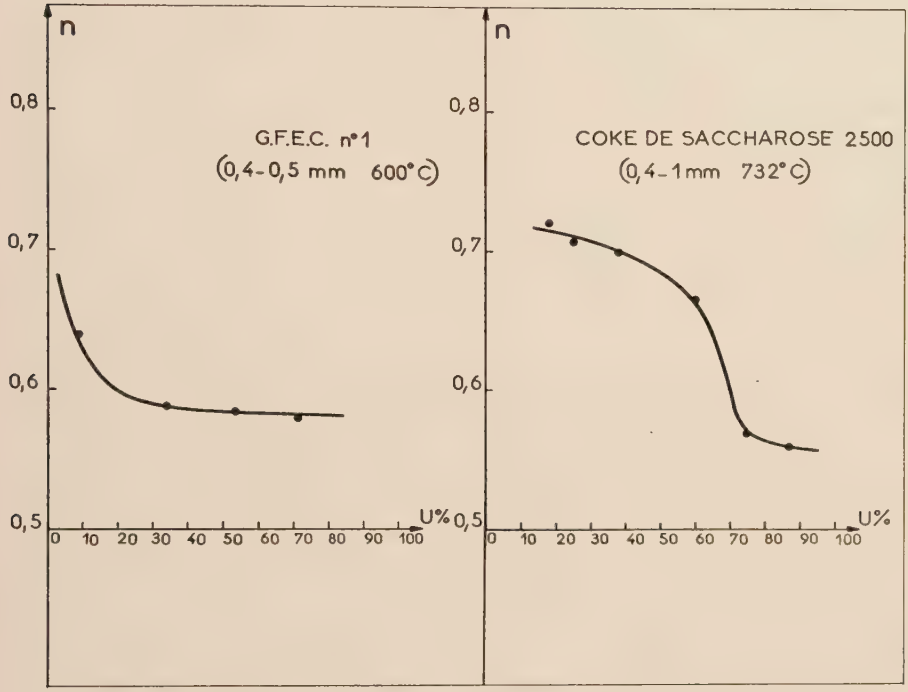

Figure 3-4

Les trois courbes correspondant à ces trois carbones n'ont pas la même allure, ce qui indique que la variation de *n* au cours de l'oxydation dépend de la texture de chacun d'eux.

Retenons cependant le résultat général suivant : quelle que soit la nature d'un carbone et les conditions de sa combustion, l'ordre cinétique de sa vitesse d'oxyréactivité diminue avec le degré d'avancement de la réaction. Le coke de saccharose 2.500, pour une température supérieure à 750°C, constitue cependant une exception que nous étudierons par la suite.

Signalons enfin que, pour le coke de Reden et le graphite G.F.E.C. n° 1, avec des grandes valeurs de U et à des températures relativement élevées, on n'observe plus d'ordre cinétique, ce qui constitue une exception à la conclusion du paragraphe III-1.

Ce résultat ressemble à celui obtenu par H. Amariglio [8] dans l'étude de l'oxyréactivité du G.F.E.C. n° 1 souillé par un sel de plomb et, comme cet auteur, nous pouvons définir approximativement deux ordres cinétiques suivant le domaine de pression.

Ainsi, on peut dire que pour le coke de Reden (0,4-1 mm) :

— A 600°C pour U = 80 %	n = 0,63	si $p <$ 270 mm Hg
	n = 0,43	» $>$ » »
— A 650°C pour U = 95 %	n = 0,54	si $p <$ 84 mm Hg
	n = 0,32	» $>$ » »
— A 685°C pour U = 99 % *	n = 0,55	si $p <$ 46 mm Hg
	n = 0,30	» $>$ » »

et pour le G.F.E.C. n° 1 :

— A 696°C pour U = 99 %	n = 0,73	si $p <$ 290 mm Hg
	n = 0,52	» $>$ » »
— A 726°C pour U = 99,5 %	n = 0,71	si $p <$ 275 mm Hg
	n = 0,35	» $>$ » »

Nous remarquons dans ce tableau que l'on peut calculer deux ordres pour des degrés d'usure très grands dans le cas du G.F.E.C. n° 1 (environ 99 %) et à partir de 80 % dans le cas du coke de Reden, ce qui semble indiquer que ce comportement est lié à l'accumulation des impuretés catalytiques à la surface réagissante du carbone.

Cette hypothèse est confirmée par le fait que H. Amariglio a observé ce phénomène sur des échantillons souillés par des impuretés catalytiques introduites à l'aide d'une méthode permettant de les déposer sur les parois des pores, c'est-à-dire sur la surface réagissante du carbone ; il est donc normal d'observer une telle analogie entre un graphite ainsi traité et des produits ayant atteint un degré d'usure suffisant pour qu'il y ait accumulation d'impuretés sur la surface en contact avec l'oxygène.

III-3 — INFLUENCE DE LA TEMPERATURE — MEMOIRE INFLUENCE DE TRACES DE VAPEUR D'EAU

Les modifications de texture dues à la réaction ne sont pas les mêmes aux différentes températures.

(*) La précision sur la détermination de U au voisinage de 100 % est meilleure que pour d'autres valeurs, car, en recueillant et en pesant avec soin le résidu de la combustion, on peut distinguer entre 99 et 99,5 %, mais l'erreur absolue reste de l'ordre de 0,5 %.

Il suffit pour s'en rendre compte d'étudier les formes des courbes de variation de n en fonction de U à diverses températures.

La *figure 3-5* représente de telles courbes pour, d'une part, le coke de Reden (0,4-1 mm) à 414°C, 450°C (*fig. 3-4*), 525°C et 600°C, et d'autre part, le coke de saccharose 2.500 (0,5-1 mm) à 686°C, 732°C, 768°C et 876°C.

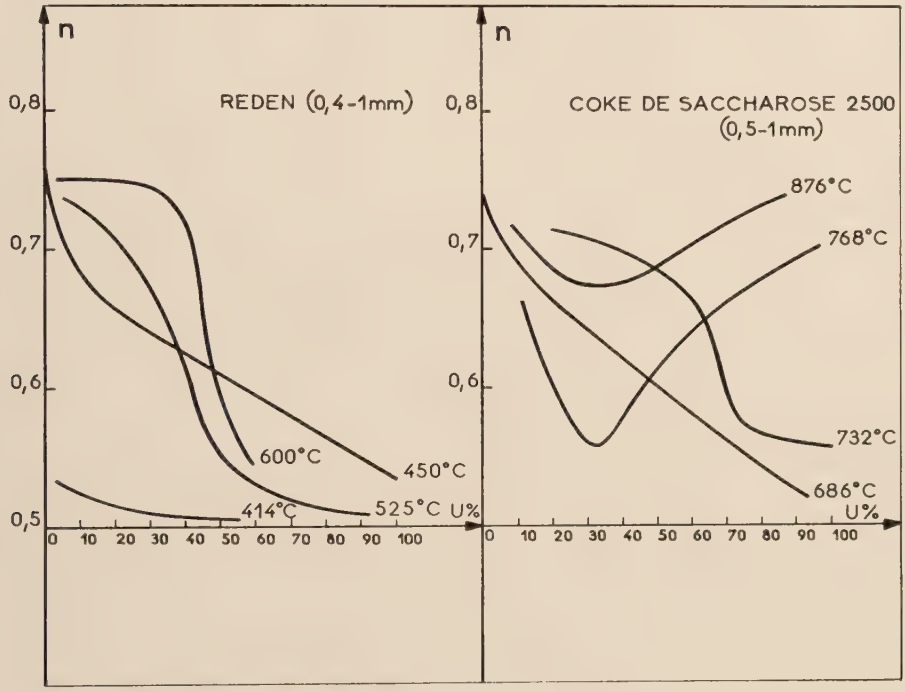

Figure 3-5

Rappelons que l'échantillon est maintenu à la température choisie pendant toute la durée de l'expérience et que les déterminations de n sont réalisées à différents degrés d'avancement de la combustion de cet échantillon.

On constate que l'influence de la température sur les variations de n est considérable, sans toutefois que n sorte de l'intervalle 0,5-0,75.

Pour mieux étudier cette influence, traçons les courbes de variations de n avec la température pour différents degrés d'usure :

— *Figure 3-6 :* graphite G.F.E.C. n° 1 (0,5-1 mm) :
pour U = 10, 20, 50 et 80 % entre 550 et 750°C

— *Figure 3-7 :* coke de Reden (0,4-1 mm) :
pour U = 10, 30, 40 et 50 % entre 400 et 650°C

— *Figure 3-8 :* coke de saccharose 2.500 (0,5-1 mm) :
pour U = 10, 30, 50 et 80 % entre 650 et 900°C

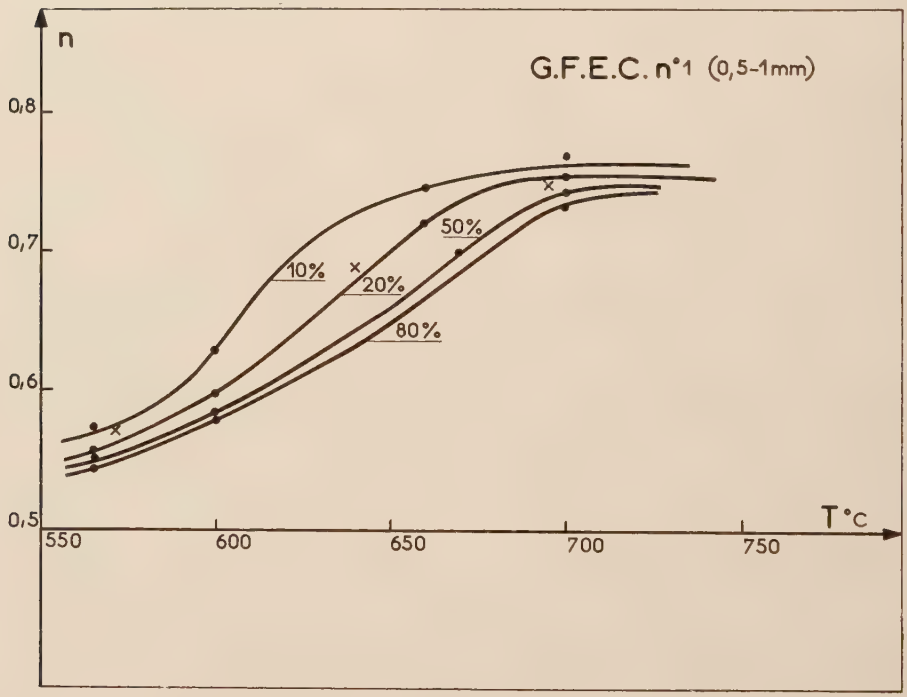

Figure 3-6

Notons que les variations décrites par ces courbes portent sur des intervalles de température de l'ordre de 250°C, mais dont les limites sont très différentes suivant la nature du carbone étudié : elles sont d'autant plus basses que ce dernier est plus réactif.

Avant de tirer une conclusion sur les variations complexes de n en fonction de la température, revenons sur ses variations en fonction de U : comme nous l'avons déjà indiqué au § III-2, l'ordre cinétique diminue toujours quand U augmente, soit que cette diminution ait lieu régulièrement (Reden à 450°C *fig. 3-5*), soit qu'elle se produise rapidement sur un faible intervalle de U (Reden à 525°C et 600°C).

Ce résultat se vérifie pour tous les carbones étudiés à toutes les températures, à l'exception du coke de saccharose 2.500 lorsque la température dépasse 750°C (*fig. 3-5*).

Nous considérerons donc ce dernier comportement comme anormal d'autant plus que seul le réseau des courbes de la *figure 3-8* présente la particularité de posséder des courbes se coupant dans un intervalle de valeurs de T assez restreint.

Cet aspect unique du réseau des courbes de variations de n avec la température, traduit un net changement de comportement du coke de saccharose 2.500 autour de la température critique de 750°C.

On peut supposer que la microporosité qui est fermée lors du traitement à haute température n'intervient pas pour des faibles degrés d'usure dans la réactivité au-dessous de 750°C, mais que par contre si l'on dépasse cette température, elle s'ouvre partiellement dès 30 % de degré d'usure en augmentant la vitesse de la réaction et simultanément l'ordre cinétique. Cette hypothèse trouve une confirmation dans le fait que la courbe (*fig. 1-3*) représentant R en fonction de U, manifeste un net accroissement à partir d'un certain degré d'usure, ce qui indique un développement de porosité fermée.

Quant aux variations de n avec la température, elles sont très complexes ; cependant, si l'on considère uniquement les extrémités des échelles de température définies sur les *figures 3-6, 3-7, 3-8,* on peut conclure à une augmentation de n dans ces conditions.

Les variations les plus simples sont obtenues pour le graphite G.F.E.C. n° 1 (*fig. 3-6*) avec lequel n passe de valeurs voisines de 0,5 à des valeurs proches de 0,75 pour des températures croissant de 550°C à 600°C ou 700°C suivant le degré d'usure.

On peut ainsi définir trois domaines :

1° Un domaine correspondant à une température inférieure à 550°C, pour lequel n est voisin de 0,5 en étant toujours supérieur à cette valeur.

2° Un domaine où n augmente plus ou moins rapidement pour atteindre une valeur voisine de 0,75. Cette zone de transition est d'autant plus étendue que le degré d'usure est plus élevé : pour 10 %, elle correspond à peu près à un intervalle de 100°C.

3° Un domaine correspondant à des températures supérieures à 650°C ou 700°C, pour lequel $n = 0{,}75$ et ne varie pratiquement plus.

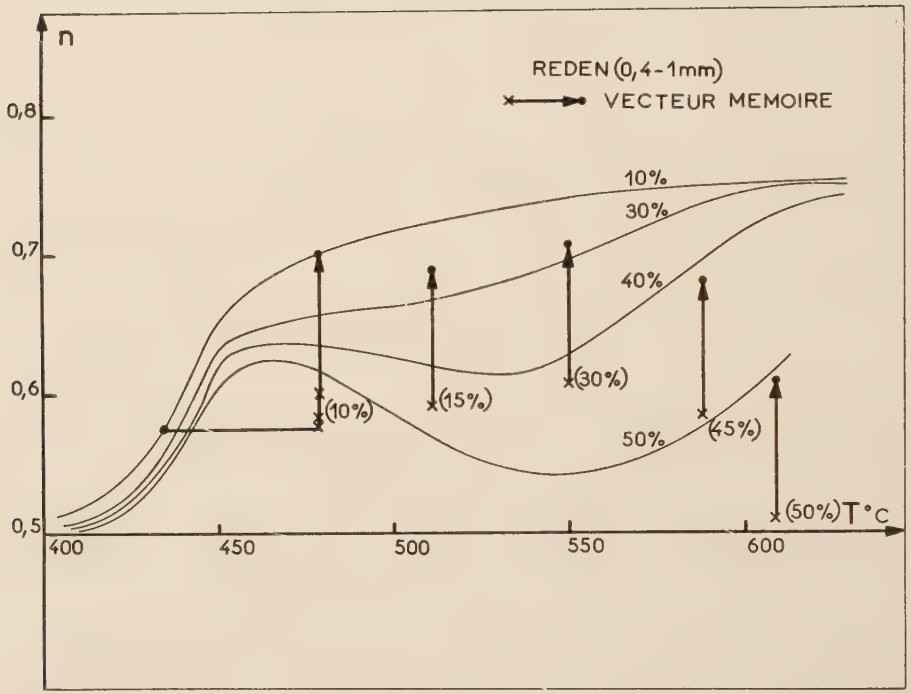

Figure 3-7

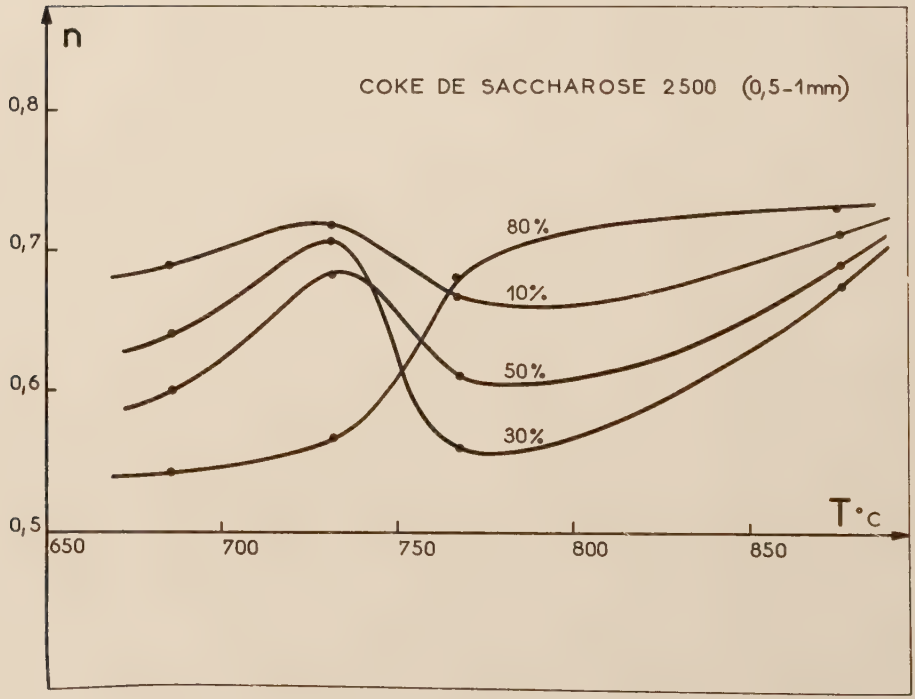

Figure 3-8

Pour le coke de Reden (*fig. 3-7*), il existe également trois domaines, mais l'aspect du second est plus complexe :

Il y a d'abord une amorce d'augmentation rapide de n, puis pour des degrés d'usure inférieurs à 30%, cette augmentation se poursuit plus lentement et n atteint la même valeur limite de 0,75 ; pour les degrés d'usure supérieurs à 30 %, on observe une diminution de n, suivie d'une augmentation qui aboutit également à la valeur de 0,75.

Cette anomalie provient sans doute de ce que plus la température de la réaction est élevée, plus le diamètre des pores intervenant dans la réaction augmente ; l'accès de l'oxygène vers la surface se trouve facilité et, par conséquent, n diminue ; mais si la température est trop élevée (vers 600°C), les valeurs de n croissent à nouveau puisque la réactivité augmente. Cette explication s'appuie sur le fait que la surface développée par la réaction diminue nettement quand la température à laquelle on opère augmente ; et les courbes de répartition de diamètres de pores (*Chap. II, fig. 2-8*) montrent bien que, pour une même granulométrie, la réaction s'étend à des pores plus gros si la température est plus élevée.

Quant au coke de saccharose 2.500, aux mêmes variations complexes dans le domaine de transition, s'ajoute une espèce d'inversion du comportement de ce carbone autour de la température critique de 750°C que nous avons attribuée au fait qu'une importante porosité fermée participe ou non à la réaction. Il semble d'ailleurs que cette notion doive être plus nuancée en disant qu'il y a participation progressive au-dessous de 750°C et participation brutale au-dessus de cette température à partir d'un certain degré d'usure, car pour de très grandes usures (80 %), la courbe de variation de n avec la température a l'allure des courbes obtenues pour le graphite G.F.E.C. n° 1.

EFFET DE MEMOIRE

L'étude de l'évolution de la texture d'un carbone en fonction de la température et du degré d'usure est donc fort complexe ; il faut y ajouter, dans le cas des carbones à grande surface B.E.T. (par exemple coke de Reden), l'étude d'un phénomène déjà mentionné : celui de la « mémoire » (*Chap. II*, § II-3).

On dit en effet que les cokes métallurgiques possèdent une « mémoire » parce que, selon les conditions de température dans lesquelles on réalise une usure, la structure de l'échantillon obtenu est différente.

L'ordre cinétique ayant montré par ses variations son lien étroit avec l'évolution de la texture, il est normal d'essayer d'interpréter

par cet effet certaines valeurs de n qui ne sont pas en accord avec les valeurs indiquées par les réseaux de courbes établies précédemment, à propos de l'influence de U et de la température.

Effectivement, on peut réaliser l'expérience suivante : un échantillon de coke de Reden (0,4-1 mm) est oxydé à 435°C jusqu'à un degré d'usure de 10 % : n prend à cette température la valeur 0,575 ; si on change la température, on trouve à 479°C $n = 0,6$ et non 0,7, valeur lue sur la courbe correspondant à 10 % d'usure (*fig. 3-7*); mais cette dernière valeur a été obtenue après oxydation jusqu'à 10 % en maintenant l'échantillon à 479°C. Il y a donc un effet de mémoire vis-à-vis de l'ordre cinétique : on n'obtient pas la même valeur de n en usant l'échantillon à 435°C, puis en le portant à 479°C qu'en l'oxydant directement à 479°C.

Les deux valeurs à 479°C se déduisent l'une de l'autre par une translation parallèle à l'axe des ordonnées définie par un vecteur que nous appellerons vecteur mémoire $\vec{n}_M$; c'est une fonction des températures respectives auxquelles on porte l'échantillon.

Dans l'exemple précédent :

$$\left| \begin{matrix} \rightarrow & 479 \\ n_M & 435 \end{matrix} \right| = 0,1$$

Si ensuite on porte l'échantillon à d'autres températures, le degré d'usure augmente et on trouve des valeurs de n qui correspondent aux croix de la *figure 3-7* (U est indiquée entre parenthèses); on constate que ces valeurs sont bien plus faibles que celles que l'on aurait obtenues en maintenant l'échantillon pendant toute la durée de son oxydation à la température indiquée.

En appliquant la translation :

$$\begin{matrix} \rightarrow & 479 \\ n_M & 435 \end{matrix}$$

à ces valeurs, on trouve des points se plaçant à peu près sur les courbes du réseau de la *figure 3-7*.

Cela montre donc, comme on l'avait déjà constaté au *Chapitre II* (§ II-3), que l'effet de mémoire est surtout net dans le développement initial de la surface réagissante, car les usures au-delà de 10 % n'affectent pas sensiblement la répartition des diamètres de pores de l'échantillon.

On a pu déterminer un autre vecteur mémoire, toujours dans le cas du coke de Reden (0,4-1 mm), avec une température initiale plus faible : 414°C, l'échantillon étant usé jusqu'à 15 % et la température suivante de traitement étant 450°C : on trouve dans ce cas :

$$\left| \begin{matrix} \rightarrow & 450 \\ n_M & 414 \end{matrix} \right| = 0,12$$

Pour le coke de saccharose 2.500°C, il existe de même un faible effet de mémoire, puisque l'on trouve :

$$\left| \begin{matrix} \rightarrow & 728 \\ n_M & 687 \end{matrix} \right| = 0{,}05 \text{ pour } U = 15\ \%$$

Nous n'avons pas observé un tel effet de mémoire avec les autres carbones étudiés (sauf peut-être un très faible pour les cokes de saccharose 1.500 et 2.000, mais absolument rien dans le cas des cokes de brai); il semble donc que l'effet de mémoire soit lié au fait qu'un carbone possède une porosité fermée que l'attaque par l'oxygène révèle plus ou moins rapidement.

INFLUENCE DE TRACES DE VAPEUR D'EAU

Si l'on mesure n en oxydant le carbone par de l'oxygène privé de toute trace de vapeur d'eau (piège à oxygène liquide), n ne varie pratiquement pas et cela aussi bien dans le cas où la vapeur d'eau n'affecte pas la vitesse de la réaction que dans les cas où elle peut, soit inhiber, soit catalyser la réaction.

Ainsi, sur la *figure 3-6,* on a représenté par des croix de telles valeurs de n déterminées en l'absence de toute trace de vapeur d'eau avec du graphite G.F.E.C. n° 1 :

— à 695°C avec U = 35 % ;
— à 640°C avec U = 25 % ;
— à 571°C, valeur donnée par H. Amariglio [8], vraisemblablement calculée pour une faible valeur de U.

On voit que ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus en présence de traces de vapeur d'eau (gaz passant par du perchlorate de magnésium).

De même, avec un graphite pyrolytique préparé à 1.950°C dont l'oxyréactivité est fortement catalysée par la vapeur d'eau, on trouve toujours $n = 0{,}5 \pm 0{,}02$ avec de l'air « sec » comme dans l'air « humide ».

On peut donc admettre que les traces de vapeur d'eau ne jouent aucun rôle dans les déterminations de l'ordre cinétique de l'oxyréactivité du carbone.

III-4 — INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

Pour compléter cette étude de l'ordre cinétique, il convient de considérer l'influence de la dimension des particules qui joue un rôle

important dans les variations de la réactivité et des surfaces internes développées par la combustion.

Les expériences de granulométrie étant très longues, nous nous sommes limités à l'examen de deux carbones déjà étudiés quant à l'influence du diamètre des grains sur la vitesse : le coke de Reden et le graphite G.F.E.C. n° 1.

La *figure 3-9* permet de se rendre compte de la manière dont sont affectées les variations de n en fonction de U et de la température lorsqu'on choisit d'autres diamètres de grains.

Les courbes de gauche montrent que la valeur de l'ordre diminue fortement avec le diamètre des grains :

— pour 8,75-10 microns : n est voisin de 0,8 jusqu'à 50 % de degré d'usure puis diminue légèrement, mais il convient de souligner que dans ce cas, les déterminations de vitesse n'ont pas grand sens (*Chap. II*, § II-21),

— pour 2-2,5 microns : n reste sensiblement constant et égal à 0,76, ne diminuant qu'à partir de 80 % ;

— pour des diamètres inférieurs à 0,4 mm, n diminue en fonction de U selon des courbes à peu près parallèles à celles obtenues pour 0,4-1 mm et n atteint donc la valeur de 0,5 pour des degrés d'usure de plus en plus faibles, mais sans jamais être inférieur à 0,5.

A 450°C, les valeurs de n les plus faibles sont donc obtenues avec les grains les plus fins.

Il n'en est pas de même à toutes les températures, comme le montrent les courbes de droite de la *figure 3-9* : au-dessus de 450°C, il y a inversion de ce résultat, ce qui est lié à la forme anormale déjà signalée (§ III-3) des courbes de variation de n en fonction de la température pour des degrés d'usure supérieurs à 30 %, anomalie que nous avons attribuée au fait que lorsque la température dépasse 450°C, les pores jouant un rôle dans la réaction ont des diamètres de plus en plus grands.

Cette explication se trouve confirmée par le fait que la courbe de variations de n en fonction de la température (pour U = 50 %) a la même forme pour des grains fins de 25-31,5 et 50-63 microns que les courbes analogues obtenues pour le G.F.E.C. n° 1 (*fig. 3-6*), avec des grains de diamètres 0,5-1 mm.

On peut considérer cette forme de courbe comme normale, car dans ce cas, la réaction a lieu dans tous les pores tandis que lorsque les grains de coke de Reden dépassent 100 microns environ, la pénétration de l'oxygène dans les petits pores n'a plus lieu que partiellement et l'on constate alors cette diminution anormale de l'ordre cinétique.

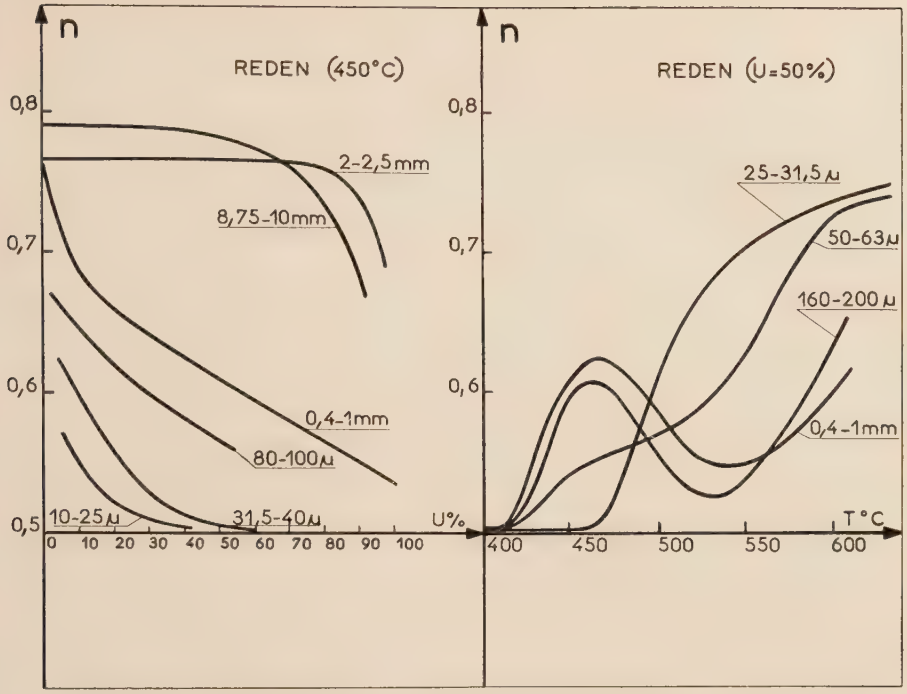

Figure 3-9

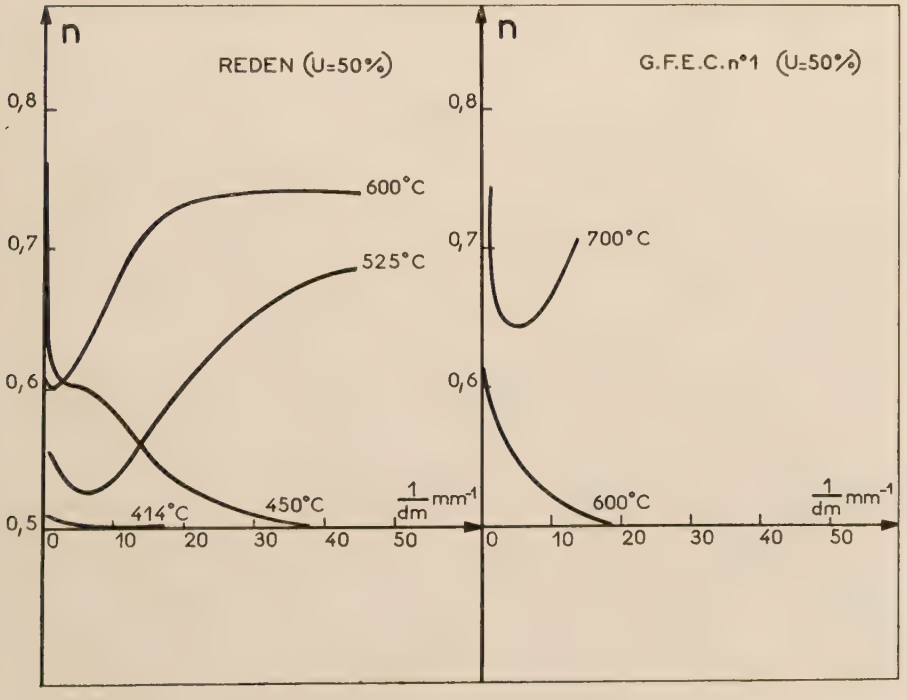

Figure 3-10

Si maintenant, on porte les valeurs de n en fonction de l'inverse du diamètre moyen des grains (*fig. 3-10*) pour différentes températures, mais pour un même degré d'usure égal à 50 %, la forme des courbes est analogue pour le coke de Reden et pour le graphite G.F.E.C. n° 1, d'une part à 450°C pour l'un et 600°C pour l'autre, et d'autre part à 600°C pour l'un et 700°C pour l'autre.

Si l'on rapproche ces résultats de ceux obtenus dans l'étude de la variation de la réactivité en fonction du diamètre des grains (*Chap. II*), où l'on avait mis en évidence un régime chimique pour des diamètres de grains inférieurs à environ 60 microns avec le coke de Reden et 0,5 mm dans le cas du graphite G.F.E.C. n° 1, on en conclut qu'en régime chimique, n est inférieur à 0,56 (moyenne de 0,54 et 0,58 valeurs prises sur les deux courbes de la *figure 3-10* à 450°C pour le coke de Reden et à 600°C pour le graphite).

La même étude avait montré qu'à haute température, on était rapidement en régime de diffusion interne lorsque le diamètre des grains diminuait.

La concordance est moins bonne entre ce résultat et les variations de n pour les deux carbones envisagés ici, cependant, malgré les faibles valeurs de n à 525°C, pour dm voisin de 100 microns, (dues encore à l'anomalie de comportement déjà signalée), on peut dire que le régime de diffusion interne correspond à des valeurs de n supérieures à 0,7.

III-5 — CONCLUSION

Ce chapitre sur l'ordre cinétique de la vitesse de réaction du carbone avec l'oxygène a montré qu'il est difficile d'attribuer un ordre réel à cette réaction : on mesure de toute évidence dans la plupart des cas un ordre apparent, ce qui explique la grande dispersion des valeurs trouvées dans la littérature.

Cependant, l'étude de l'influence de la granulométrie sur les valeurs de n, comparée à celle du rôle qu'elle joue dans les variations de la réactivité, nous a permis de tirer deux conclusions essentielles :

1° En régime chimique, défini expérimentalement au *chapitre II*, par le fait que la réactivité est à peu près constante quand dm varie, les valeurs de n mesurées dans ce cas sont inférieures à 0,56.

2° En régime de diffusion interne défini par le fait que la courbe représentant les variations de R en fonction de 1/dm est pratiquement une droite passant par l'origine, n est alors supérieur à 0,7.

Rappelons également que l'on a trouvé $n = 0,5 \pm 0,02$ pour valeur de n avec un graphite pyrolytique, carbone n'ayant pas de surface interne et dont la combustion s'opère par conséquent toujours en régime chimique.

De plus, cette valeur est constante, quelle que soit la température de l'expérience (entre 700°C et 1.000°C).

W.S. Horton [4] a pour sa part trouvé 0,521 en étudiant la combustion d'un graphite pyrolytique dans un large intervalle de température.

Ces résultats concourent tous à attribuer à l'ordre cinétique de la réaction en régime chimique la valeur 0,5.

Donc l'ordre réel de la réaction carbone-oxygène aux basses températures (inférieures à 1000°C) est 0,5, puisqu'en régime chimique la concentration en oxygène au voisinage de la surface réagissante, est égale à sa concentration en phase gazeuse.

Par contre, en régime de diffusion interne pour lequel la concentration en oxygène diminue très rapidement dans les pores à partir de leur embouchure et s'annule pour une distance $xm < L$ (L : demi-longueur du pore moyen), nous avons vu que n est supérieur à 0,7 et tend sensiblement vers 0,75.

Ces deux valeurs : 0,5 et 0,75, s'accordent parfaitement avec la théorie de A. Wheeler [1] qui prévoit que si n est l'ordre réel, l'ordre apparent en régime de diffusion interne est :

$$\frac{n+1}{2}$$

REFERENCES

1. Wheeler (A.). — *Advances in Catalysis* (1951), vol. 3, pp. 249-325.
2. Duval (X.). — *J. Chim. Phys.* (1961), *58*, p. 3.
3. Hennig (G.). — *Proc. of the 5th Conf. on Carbon* (1962), vol. 1, p. 143.
4. Horton (W.S.). — *Proc. of the 5th Conf. on Carbon* (1962), vol. 2, p. 233.
5. Bradshaw (W.). — *6th Am. Carbon. Conf.*, Pittsburgh (1963).

6. Blyholder (G.) et Eyring (H.). — *J. Phys. Chem.* (1957), *61,* p. 682.

7. Gulbransen (E.A.) et Andrew (K.F.). — *Ind. Eng. Chem.* (1952), *44,* p. 1034.

8. Amariglio (H.). — *Thèse Doct. d'Etat,* Nancy (1962).

9. Bonnetain (L.). — *Thèse Doct. d'Etat,* Nancy (1958).

10. Lang (F.M.) et Magnier (P.). — *C.R. Ac. Sc.* (1964), p. 889.

Chapitre 4

ENERGIE D'ACTIVATION ET RAPPORT CO/CO_2

INTRODUCTION

Comme dans l'étude de la vitesse de la réaction, de nombreux travaux sur la cinétique de l'oxyréactivité du carbone aux basses températures, ont eu pour objet de déterminer des valeurs bien définies de l'énergie d'activation et du rapport CO/CO_2 pour la combustion de graphites purs avec de l'oxygène également purifié.

L'accord s'est à peu près réalisé récemment [1-2] pour attribuer à l'énergie d'activation E une valeur comprise entre 60 et 65 Kcal./mole aux environs de 600°C. Quand au rapport CO/CO_2 des vitesses de formation de CO et de CO_2, on admet généralement qu'il correspond aux produits primaires de la combustion [3-4], et que sa valeur dans le cas de la réaction non catalysée varie entre 1 et 1,5, aux alentours de 600°C, selon les auteurs [1, 5, 6].

Cette recherche de valeurs « absolues » de E et du rapport CO/CO_2 caractérisant la réaction pure carbone-oxygène est d'autant plus délicate que les impuretés qui subsistent toujours dans le graphite le mieux purifié (teneur en cendres inférieure à 10 p.p.m.) s'accumulent au cours de la combustion sur la surface réagissante en entraînent une diminution de ces grandeurs.

Ainsi G. Heuchamps [1] montre qu'à 637°C l'énergie d'activation d'un graphite pur, égale à environ 61 Kcal./mole jusqu'à 40 % de degré d'usure décroît ensuite rapidement pour atteindre la valeur de 37 Kcal./mole pour U = 98 %.

La valeur du rapport CO/CO_2, à peu près constante jusqu'à un degré d'avancement de la réaction de 40 %, diminue également très rapidement au-delà [6].

De plus, les valeurs de ces paramètres cinétiques augmentent quand la température s'élève :

J.R. Artur [3] propose la formule

$$CO/CO_2 = 10^{3,4} \exp - 12.400/RT$$

M. Rossberg [7] et L. Bonnetain [4] indiquent pour le coefficient thermique d'Arrhénius des variations comprises entre 10 et 18 Kcal./mole ; et très récemment C. Heuchamps [1] sur des graphites purs pour spectrographie, a observé que ce coefficient demeurait inférieur à 5 Kcal./mole. Quant à l'énergie d'activation, J. Serpinet [8] note qu'elle croît dans le cas de la combustion

d'un graphite N.C. pour spectrographie, depuis la valeur de 40 Kcal./mole à 500°C jusqu'à environ 75 à 720°C ; tandis que C. Heuchamps [1] opérant avec de l'air mieux purifié, trouve une variation plus faible : de 57 à 73 Kcal./mole dans le même intervalle de température.

L'étude approfondie du parallélisme que ces quelques résultats mettent en évidence entre les variations de E et de CO/CO_2 a permis à C. Heuchamps [1] d'indiquer une loi approximativement linéaire : lorsque l'on passe d'un graphite pur à un graphite cendreux, ou que l'on utilise de l'air plus ou moins purifié, le rapport CO/CO_2 mesuré à 630°C décroît régulièrement depuis la valeur 1,2 jusqu'à 0,1 alors que simultanément E varie entre 60 et 36 Kcal./mole.

Nous avons cherché à voir si un tel parallélisme existait également dans le cas de la combustion de carbones dits « amorphes » renfermant plus ou moins d'impuretés minérales.

On a pour cela calculé à l'aide de la formule d'Arrhenius un grand nombre de valeurs de E en mesurant la réactivité à plusieurs températures (3 au minimum) pour un même degré d'usure. La précision de cette détermination n'excède pas 5 % ; celle avec laquelle on calcule le rapport CO/CO_2, donnée expérimentale immédiate, reste de l'ordre de 10 %.

De plus, chaque fois que cela a été nécessaire, on a essayé de préciser l'influence de traces de vapeur d'eau sur de telles mesures en comparant les résultats obtenus dans de l'air ou de l'oxygène contenant soit 100 p.p.m. de vapeur d'eau (déterminations courantes), soit moins de 1 p.p.m. (piège à oxygène liquide).

IV-1 — INFLUENCE DU DEGRE D'USURE

Les courbes de la *figure 4-1* montrent que le rapport CO/CO_2 varie différemment en fonction de U selon la nature du carbone :

a) Dans le cas du graphite G.F.E.C. n° 1, graphite purifié, étudié en courant d'oxygène sec (1 p.p.m. H_2O) à 600°C, *r* demeure sensiblement constant jusqu'à environ U = 40 %, puis décroît ensuite rapidement ;

b) Pour des carbones dits « amorphes », riches en matières minérales : cokes métallurgiques (à 500°C), coke de pétrole H.D. (à 600°C) coke de brai de pétrole (à 600°C) gazéifiés aussi bien dans de l'oxygène sec que dans de l'oxygène renfermant des traces de vapeur

d'eau, le rapport CO/CO_2 décroît rapidement au début de la combustion puis conserve une valeur à peu près constante à partir d'environ U = 30 %.

c) Le coke de saccharose 2.500 a un comportement intermédiaire : son rapport CO/CO_2 (déterminé à 686°C en oxygène sec) est à peu près constant jusqu'à U = 30 %, puis décroît rapidement entre 30 et 60 %, valeur au-delà de laquelle il demeure sensiblement constant.

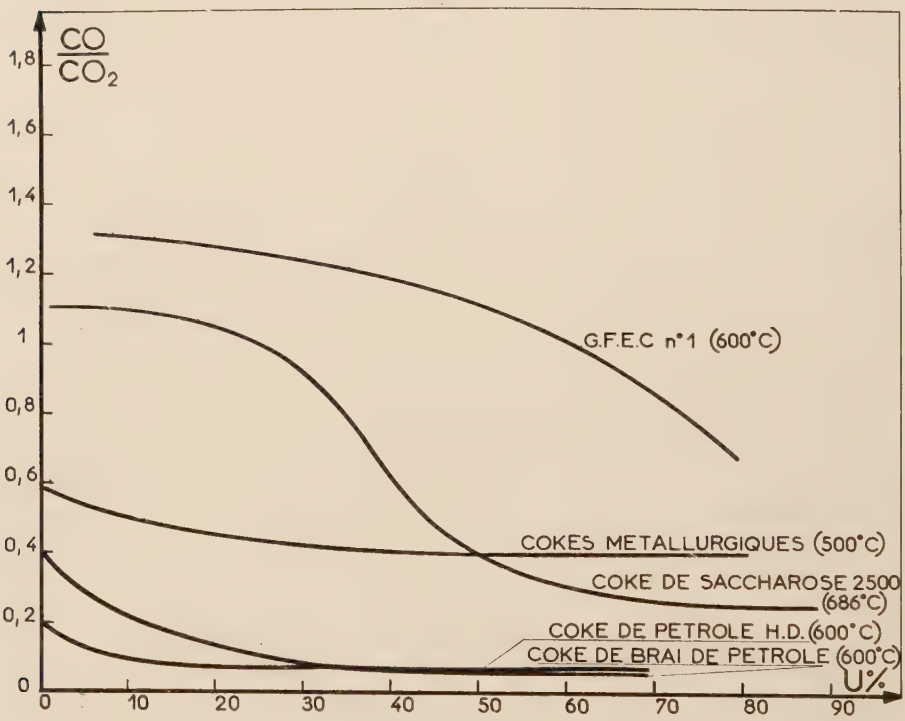

Figure 4-1

Il y a tout lieu de penser que cette allure de la courbe est liée à l'ouverture, déjà signalée (*Chap. I* et *III*), de la microporosité fermée, à partir d'un certain degré d'usure.

Les variations de E sont sensiblement parallèles à celles du rapport CO/CO_2 non seulement dans le cas du graphite pur [1], mais également pour les autres carbones étudiés ici comme le montrent les tableaux *IV-1* et *IV-2* :

Tableau IV-1

U %	E Kcal./mole
0	38
2	35
10	29
20	27,5
30	27
50	27

Tableau IV-2

U %	E Kcal./mole
< 20	36
34	31
54	24

Le *Tableau IV-1* a été établi pour un coke métallurgique (Reden) à 500°C (signalons que des diamètres de grains divers : 31,5-50 microns, 0,4-1 mm et 2-2,5 mm ont donné des résultats comparables, alors que les régimes de combustion étaient dans ces cas différents).

Le *Tableau IV-2* concerne le coke de saccharose 2.500 à 725°C.

IV-2 — INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

LIMITE DE DETERMINATION DU RAPPORT CO/CO_2

Pour définir la température à partir de laquelle se produit la réaction

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2$$

on a réalisé l'expérience suivante :
les gaz provenant de la combustion à 500°C d'un échantillon de coke de Reden en courant d'oxygène contenant 100 p.p.m. de H_2O traverse un tube de silice identique à celui dans lequel a lieu la réaction mais sans échantillon et porté dans un four à des températures croissantes.

L'analyse des gaz à la sortie de ce tube donne les valeurs du rapport CO/CO_2 indiquées dans le *Tableau IV-3* en fonction de la température du deuxième tube de silice :

TABLEAU IV-3

Température °C	r
695	0,42
715	0,40
740	0,34
770	0,23
790	0,08

On voit qu'à partir de 700°C approximativement, CO et CO_2 ne sont plus les produits primaires de la combustion et que par conséquent les valeurs du rapport CO/CO_2 n'ont plus de signification au-dessus de cette température.

INFLUENCE DE TRACES DE VAPEUR D'EAU

La limite de validité de la détermination de r est portée à 750°C environ si l'on opère en courant d'oxygène (ou d'air) dont on a éliminé toute trace de vapeur d'eau.

Ainsi, la vapeur d'eau catalyse au-dessus de 700°C la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone.

Par contre, au-dessous de cette température, elle n'a que peu d'influence sur les valeurs du rapport CO/CO_2 dans le cas de la réaction catalysée (cokes métallurgiques, cokes de brais ...). Mais dans le cas de produits purifiés, bien que CO et CO_2 restent des produits primaires de la combustion, le rapport CO/CO_2 diminue quand on introduit dans l'oxygène des traces de vapeur d'eau, comme le montre le *Tableau IV-4* :

TABLEAU IV-4

	r (moins de 1 p.p.m. H_2O)	r (environ 100 p.p.m. H_2O)
G.F.E.C. n° 1	1,30	1
G.F.E.C. n° 2	1,41	1,31
Coke de brai 3.000 ..	1,34	1,15

Une telle influence, déjà signalée par C. Heuchamps [1] se retrouve également dans les valeurs de E qui varient de 64 à 59 Kcal./mole pour le G.F.E.C. n° 1 et de 50 à 40 Kcal./mole pour le G.F.E.C. n° 2 dans les mêmes conditions.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES VALEURS DE r

Le rapport CO/CO_2 est sensiblement constant pour les cokes métallurgiques et les cokes de saccharose, quelle que soit la température de l'essai (au-dessous de 700°C).

On note une légère diminution de sa valeur quand la température augmente dans le cas des cokes de brai.

Au contraire, il croît pour le graphite G.F.E.C. n° 1 avec un coefficient thermique d'Arrhénius de l'ordre de 3 à 4 Kcal./mole.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES VALEURS DE E

A l'exception du graphite G.F.E.C. n° 1, comme le montre le *Tableau IV-5*, on n'observe aucune variation notable de E en fonction de la température pour tous les carbones étudiés ici (même le graphite G.F.E.C. n° 2).

Tableau IV-5

Température °C	E (100 p.p.m. H_2O) Kcal./mole
560	59
600	58
620	53
650	42
670	38
690	31
720	29

Cette variation correspond au passage progressif d'une valeur de E voisine de 60 Kcal./mole à une valeur moitié dans des limites de température semblables à celles qui définissent le régime intermédiaire entre les régimes chimique et de diffusion interne (*Chap. II* et *III*).

Une telle évolution n'a pu être observée par C. Heuchamps [1] qui a réalisé toutes ses expériences en régime chimique ; par contre,

l'accroissement de la valeur de E qu'il note en fonction de l'augmentation de la température est masqué dans notre cas par le changement de régime de combustion.

Ce résultat : passage de E à E/2 est en excellent accord avec la théorie de A. WHEELER [9], mais il est difficile d'expliquer pourquoi il n'en est pas de même avec les carbones non purifiés pour des températures correspondant également à leur domaine de transition (le graphite G.F.E.C. n° 2 bien que purifié, semble se classer dans cette catégorie, ce qui explique la valeur de son énergie d'activation : 40 Kcal./mole alors que l'on a sensiblement E = 60 Kcal./mole pour un graphite purifié).

On peut émettre par exemple l'hypothèse d'une répartition hétérogène de sites actifs d'énergies d'activation différentes, ceux correspondant aux plus faibles valeurs de E se situant principalement dans les micropores ; ce qui expliquerait qu'une élévation de température qui déplace la surface réagissante des micropores vers des pores plus gros, en accroîssant le rôle joué par ces pores puisse augmenter la valeur de E, moyenne de toutes les énergies d'activation, compensant ainsi la diminution de l'énergie d'activation totale inhérente au phénomène de diffusion.

IV-3 — INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE

Cette étude a pu être réalisée très facilement au cours des déterminations de l'ordre cinétique (*Chap. III*). Elle révèle que quelle que soit la nature du carbone examiné, l'énergie d'activation n'est nullement influencée par le domaine de pression dans lequel on la détermine.

En ce qui concerne le rapport CO/CO_2 il en est de même pour les cokes métallurgiques et les cokes de brai 1.100, 1.200 et 1.500, alors que les variations de la pression d'oxygène modifient sensiblement les valeurs de ce rapport pour le graphite G.F.E.C. n° 1 :

TABLEAU IV-6

% O_2	CO/CO_2
100	1,25
50	1,40
30	1,45
20	1,60
10	1,70

ainsi que pour les cokes de brai préparés à plus de 1.500°C et pour les cokes de saccharose : *Tableau IV-7* (avec le coke de saccharose 1.000).

TABLEAU IV-7

% O_2	CO/CO_2
100	0,81
30	1
10	1,2
3	2,1
1	2,2

Une telle augmentation du rapport CO/CO_2 quand on diminue la pression d'oxygène, avait été signalée par H. AMARIGLIO [5] au cours de la détermination d'une valeur de l'ordre cinétique déjà citée (§ III-3).

IV-4 — INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ECHANTILLON

Son étude, abordée partiellement dans les paragraphes précédents, peut se résumer ainsi :

— avec un graphite purifié (G.F.E.C. n° 1), on mesure E = 60 Kcal./mole et $1 < r < 1,5$;

— toutefois, la présence de la moindre trace d'impuretés (cas du G.F.E.C. n° 2) provoque une baisse rapide de E : de 60 à 40 Kcal./mole par exemple, sans que le rapport CO/CO_2 semble diminuer pour ce graphite, ce qui peut être dû au fait qu'on détermine sa valeur à 640°C ;

— dans le cas de produits riches en matières minérales les valeurs de E sont inférieures à 30 Kcal./mole et celles de r inférieures à 0,5.

INFLUENCE DE LA H.T.T.

Dans le cas des cokes de saccharose r et E augmentent continûment en fonction de la température de traitement : *Tableau IV-8.*

Par contre, dans le cas des cokes de brai, cette variation est plus complexe (*fig. 4-2*) et présente la même allure que celle des vitesses spécifiques (*Chap. I, tabl. I-1*).

TABLEAU IV-8

H.T.T.	r	E
1.000	0,81	31,5
1.500	1	33,5
2.000	1,06	35
2.500	1,1	36

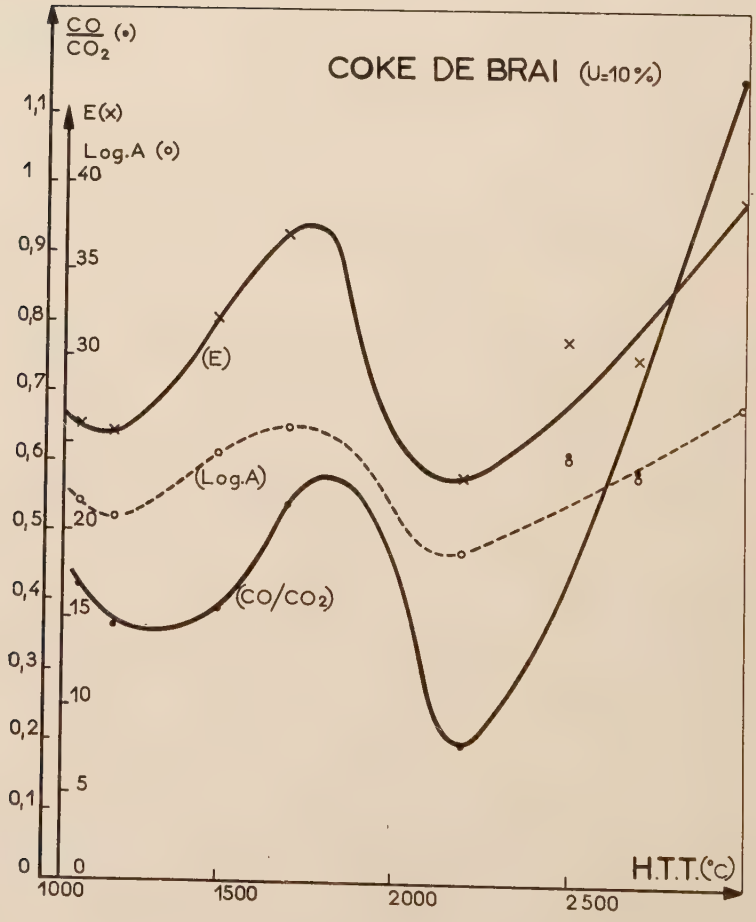

Figure 4-2

On ne peut imputer une telle variation qu'à un phénomène lié à la graphitation progressive du coke au cours de l'élévation de la température de traitement.

Cette influence de la graphitation, déjà signalée au *Chapitre I* (§ I-4), est confirmée par le fait que le phénomène de compensation que l'on observe habituellement [1] entre les influences de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel A sur la vitesse, se manifeste ici (*fig. 4-2*, voir le parallélisme des variations de E et de Log A), mais insuffisamment pour maintenir constante la vitesse spécifique, puisque celle-ci varie dans de larges proportions (*Tableau I-1*).

Il ne s'agit donc pas seulement d'une accumulation ou d'une disparition des impuretés catalytiques sur la surface réagissante, mais également de variations de la structure du coke de brai.

IV-5 — CONCLUSION

Alors que l'énergie d'activation n'est pas influencée par les changements de pression d'oxygène, le rapport CO/CO_2, dans le cas des carbones renfermant le moins de matières minérales, augmente lorsque cette pression diminue.

Il en est de même, sauf pour le graphite G.F.E.C. n° 1, en ce qui concerne l'influence de la température : pour ces mêmes carbones, seul le rapport CO/CO_2 y est sensible (avec un coefficient thermique d'Arrhénius inférieur à 5 Kcal./mole).

Les autres facteurs : degré d'usure, traces de vapeur d'eau, H.T.T., provoquent des variations parallèles de E et du rapport CO/CO_2.

Cependant, les valeurs limites entre lesquelles évoluent ces deux paramètres cinétiques, sont différentes de celles définies par C. Heuchamps [1] : on trouve que lorsque E diminue de 40 à 20 Kcal./mole, le rapport CO/CO_2 passe d'environ 1,3 à 0.

Le graphite G.F.E.C. n° 1, par contre, est en accord avec la loi linéaire proposée par cet auteur.

REFERENCES

1. Heuchamps (C.). — *Thèse Ing. Doct.*, Nancy (1961).

2. Lang (F.M.), Magnier (P.) et May (S.). — *Proc. of the Fifth Conf. on Carbon* (1962), vol. 1, pp. 171-188.

3. Arthur (J.R.). — *Trans. Far. Soc.* (1951), *47*, p. 164.

4. Bonnetain (L.). — *Thèse Doct. d'Etat,* Nancy (1958).

5. Amariglio (H.). — *Thèse Doct. d'Etat,* Nancy (1962).

6. Hoynant (G.), Duval (X.), Letort (M.). — *C.R. Ac. Sc.* (1964), t. 259, p. 2827.

7. Rossberg (M.). — *Z. Elektrochem.* (1956), *60*, 952.

8. Serpinet (J.). — *Thèse Ing. Doct.*, Nancy (1956).

9. Wheeler (A.). — *Advances in Catalysis,* N.Y., Acad. Press (1951), t. 3, p. 281.

CONCLUSIONS

L'examen de l'oxyréactivité de six cokes métallurgiques et d'autres carbones, entrepris dans le but d'apporter une contribution à l'étude cinétique de cette réaction et en particulier d'en déterminer l'ordre, nous permet de tirer les conclusions suivantes :

1° Les méthodes thermogravimétrique et gazométrique fournissent des valeurs sensiblement égales des vitesses de réaction rapportées à la masse de l'échantillon, c'est-à-dire des réactivités.

2° La réactivité subit au cours de l'avancement de la réaction, des variations importantes dues en grande partie à l'évolution de la texture des carbones.

3° Nous avons examiné l'influence sur la réactivité de la taille des grains, les plus gros d'entre eux pouvant atteindre 10 mm de diamètre et les plus fins ayant des dimensions comprises entre 10 et 100 microns, intervalle jusqu'ici peu exploré dans des études analogues ; on a pu ainsi préciser des conditions correspondant soit à un régime homogène, dit « chimique », pour lequel la concentration en oxygène est partout constante, soit à un régime dit de diffusion interne, pour lequel cette concentration diminue rapidement dans les pores.

4° En régime chimique, nous avons calculé pour chaque carbone une vitesse spécifique en rapportant la réactivité à l'unité de surface B.E.T. La comparaison de telles vitesses a permis de montrer que :

a) Dans le cas des cokes métallurgiques, pour lesquels on détermine des vitesses spécifiques de valeurs égales, les différences de réactivité proviennent de la microporosité de ces produits ;

b) La vitesse spécifique varie peu en fonction du degré d'usure de l'échantillon pour la plupart des carbones, mais ce n'est qu'avec un graphite purifié qu'elle demeure constante ;

c) On obtient à 500°C, pour un graphite « propre », la plus faible valeur de la vitesse spécifique, cette valeur étant dans le cas de carbones souillés par la présence d'impuretés minérales, multipliée par un facteur pouvant atteindre 2.000.

5° La détermination de l'ordre cinétique a été opérée par la méthode classique de la variation de pression partielle d'oxygène. Etant donnée la difficulté pratique de réaliser de telles expériences, cette étude n'avait jamais été menée systématiquement en vue de définir la valeur vraie de l'ordre cinétique. Nous avons abouti à la détermination de ce paramètre fondamental de la réaction grâce à l'emploi de pompes doseuses permettant d'obtenir rapidement des mélanges d'azote et d'oxygène dans des proportions très précises.

Nous avons ainsi montré que :

a) Quelle que soit la nature du carbone, à la condition d'opérer en régime chimique, on trouve toujours la même valeur : 1/2, qui correspond par conséquent à l'ordre vrai de la réaction du carbone avec l'oxygène aux températures inférieures à 1.000°C ;

b) On détermine le plus souvent un ordre apparent correspondant à des valeurs supérieures à 0,5, mais n'excédant pratiquement pas 0,75, valeur pour laquelle la combustion s'opère en régime de diffusion interne, en accord avec la théorie de A. Wheeler ;

c) De tels ordres apparents fournissent des indications précises sur le rôle joué par la texture.

6° L'étude des deux autres paramètres cinétiques : énergie d'activation et rapport CO/CO_2, a donné des résultats plus complexes :

a) En effet, dans le cas de la réaction d'un graphite purifié avec de l'oxygène pratiquement pur, leurs valeurs varient en fonction de la température et de la pression ; de plus, elles sont très sensibles à l'introduction de la moindre trace d'impureté dans le graphite ou de vapeur d'eau dans l'oxygène ;

b) Ces variations ne sont pas observables quand on étudie des carbones tels que les cokes métallurgiques, souillés par la présence de nombreuses impuretés minérales, mais E et CO/CO_2 sont alors différents d'un type de carbone à l'autre ;

c) Dans les deux cas : réaction catalysée et réaction non catalysée, on peut cependant mettre en évidence une relation approximativement linéaire pour les variations de ces deux paramètres.

7° L'étude d'un coke de brai traité à des températures comprises entre 1.100°C et 3.000°C et dont, par conséquent, la structure évolue de l'état dit « amorphe » vers la forme graphitique, nous a permis d'établir que la graphitation avait une influence sur la réactivité.

Parmi les résultats précédents : la détermination de l'ordre vrai, l'établissement d'une relation entre l'énergie d'activation et le rapport CO/CO_2 valable pour tous les carbones et enfin la mise en évidence d'un effet de la graphitation, constituent une approche du mécanisme cinétique de l'oxyréactivité du carbone.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS 7

INTRODUCTION 9

Chapitre 1. — VITESSE DE REACTION 13

— *Introduction* 14
— *Méthode de détermination de la réactivité* 15
— *Comparaison avec les réactivités d'autres carbones* 19
— *Vitesse spécifique des cokes métallurgiques* 21
— *Facteurs influençant la réactivité* 23
— *Références* 25

Chapitre 2. — INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE 27

— *Introduction* 28
— *Obtention de grains calibres* 28
— *Influence de la taille des grains sur la réactivité* 29
— *Essais d'interprétation des résultats* 44
— *Références* 47

Chapitre 3. — ORDRE CINETIQUE 49

— *Introduction* 50
— *Méthode de détermination de l'ordre* 52
— *Influence du degré d'usure* 57
— *Influence de la température. Mémoire. Influence de traces de vapeur d'eau* 60
— *Influence de la granulométrie* 67
— *Conclusion* 70
— *Références* 71

Chapitre 4. — ENERGIE D'ACTIVATION ET RAPPORT CO/CO_2 . . 73

— *Introduction* 74
— *Influence du degré d'usure* 75
— *Influence de la température* 77
— *Influence de la pression d'oxygène* 80
— *Influence de la nature de l'échantillon* 81
— *Conclusion* 83
— *Références* 83

CONCLUSIONS 85

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Application de la théorie de A. WHEELER à l'étude de la gazéification des carbones

Vu et approuvé :
Paris, le 18 février 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences
M. ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris
J. ROCHE

IMPRIMERIE
R. FOULON & Cie
29, Rue Deparcieux, 29
PARIS (XIVe)